造纸
化学品技术

ZAOZHI HUAXUEPIN JISHU

主 编 陈遵华
副主编 龙占明

华南理工大学出版社

大浆纸论坛 www.maxy.com

造纸化学品技术

主　编　颜进华
副主编　龙占利

华南理工大学出版社
·广州·

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

前　言

造纸化学品是造纸工业中不可缺少的物质，在制浆、漂白、废纸制浆、抄纸、成纸加工的各个环节都离不开化学品的作用。根据造纸过程的不同，造纸化学品一般分为三大类：一是制浆化学品，包括蒸煮过程化学品、漂白过程化学品和废纸制浆过程化学品；二是抄纸化学品，包括湿部过程添加的填料、浆内施胶剂、增强剂、助留剂、助滤剂；三是成纸加工化学品，包括表面施胶剂、涂料配方组分、特种纸用化学品。按来源不同，造纸化学品分为天然类（如变性淀粉、松香胶等）和合成类（PAM、AKD等）。按功能不同，造纸化学品分为脱墨剂、施胶剂、增强剂、助留剂等。由于造纸化学品的分类暂没有统一标准，中国造纸化学品工业协会根据国内外造纸化学品的发展经验，专门设立变性淀粉、施胶剂、造纸湿部的高分子聚合物、特种造纸化学品以及填料等5个门类化学品分支。本书采用我国造纸化学品工业协会的分类进行介绍。

造纸化学品通常具有用量小、附加值高、功能性强的特点。随着原材料和制备技术的发展，新型造纸化学品不断增多。我国造纸工业非木材原料比例一直很高，利用废纸为原料的比例越来越高，所需造纸化学品的种类增加，用量也增大，化学品的专一性更高，因而造纸化学品的更新换代很快，前几年常用的化学品可能两三年后

亚太浆纸论坛www.maweb.com

即被淘汰，化学品的开发和利用越来越受到化学品科研人员、纸张生产企业、化学品生产企业的重视，尤其是对功能突出、效果明显的新型造纸化学品。同时，造纸化学品在造纸专业的教学中也受到重视。

目前有关造纸化学品的书籍出版时间相对较早，而近一两年新型造纸化学品出现较多，而且有关化学品制备的有机化学理论基础介绍很少，开发新型的造纸化学品，需要有精细化工的知识准备，本书弥补了这一不足。本书根据造纸化学品技术现状，主要介绍了常用的造纸化学品制备工艺、应用机理、应用效果、实例说明。本书可作为普通高校造纸专业的专业教材，亦可作为造纸化学品开发、生产和应用技术人员的参考用书。

本书由颜进华主编，龙占利参加第七章的部分编写。本书编写过程中，作者参阅了大量的相关专业书籍、最新学术期刊论文、最新学术会议论文和报道，尽量做到新而全。由于作者的知识水平和专业范围所限，书中存在的欠缺和不妥之处，恳请专家、读者批评指正。

编 者

2009.7.1

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

内容简介

本书内容包括造纸化学品的制备理论，废纸制浆和漂白化学品，造纸用填料，造纸用变性淀粉，浆内施胶和表面施胶剂，湿部化学过程的干强剂、湿强剂、助留助滤剂、加工纸涂料用化学品等，主要介绍这些化学品的基础知识、制备方法、制备流程、作用机理、作用过程、应用实例及它们的技术发展。

本书是造纸化学品科研人员、造纸化学品技术人员、造纸生产过程技术人员的常用专业参考书，亦可作为高等院校造纸专业的专业课教材。

图书在版编目(CIP)数据

造纸化学品技术／颜进华主编．—广州：华南理工大学出版社，2009.8

ISBN 978-7-5623-3210-7

Ⅰ.造… Ⅱ.颜… Ⅲ.①造纸工业-助剂-配方-教材 ②造纸工业-助剂-生产工艺-教材 Ⅳ.TS727

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 152702 号

总 发 行：华南理工大学出版社
(广州五山华南理工大学 17 号楼，邮编 510640)
营销部电话：020-87113487 87110964 87111048(传真)
E-mail：z2cb@scut.edu.cn http://www.scutpress.com.cn
责任编辑：兰新文
印 刷 者：广东省农垦总局印刷厂
开 本：889mm×1194mm 1/32 **印张**：9 **字数**：234 千
版 次：2009 年 8 月第 1 版 2009 年 8 月第 1 次印刷
印 数：1～1 000 册
定 价：25.00 元

版权所有 盗版必究

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

目　录

1　绪论 …… 1

1.1　造纸化学品作用 …… 1

1.2　造纸化学品分类 …… 3

1.3　造纸化学品发展动向 …… 11

2　造纸化学品制备基础 …… 20

2.1　造纸化学品制备的基本概念 …… 20

2.2　造纸化学品合成的理论基础 …… 25

2.3　造纸化学品合成的单元反应 …… 60

3　废纸制浆和漂白化学品 …… 68

3.1　废纸脱墨剂 …… 68

3.2　废纸漂白剂 …… 78

3.3　废纸浆漂白助剂 …… 97

3.4　胶粘物控制剂 …… 103

4　填料 …… 107

4.1　填料概述 …… 107

4.2　碳酸钙 …… 112

4.3　滑石粉 …… 133

4.4　高岭土 …… 138

4.5　二氧化钛 …… 148

4.6　造纸填料新技术 …… 151

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

5 变性淀粉 …… 159
5.1 淀粉的基础知识 …… 159
5.2 氧化淀粉 …… 165
5.3 醚化淀粉 …… 170
5.4 酯化淀粉 …… 176
5.5 交联淀粉 …… 179
5.6 接枝淀粉 …… 180
5.7 造纸工业变性淀粉新技术 …… 183
6 施胶剂 …… 188
6.1 浆内施胶剂 …… 188
6.2 表面施胶剂 …… 192
6.3 烯基琥珀酸酐 ASA …… 198
6.4 聚乙烯醇 …… 203
6.5 主要合成表面施胶剂 …… 205
7 过程化学品 …… 216
7.1 干强剂 …… 216
7.2 湿强剂 …… 223
7.3 助留助滤剂 …… 231
8 加工纸化学品 …… 238
8.1 颜料概述 …… 238
8.2 胶粘剂 …… 243
8.3 二氧化硅 …… 253
8.4 氧化铝 …… 258
8.5 涂料助剂 …… 260
8.6 特种纸化学品 …… 268
参考文献 …… 280

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

1 绪 论

1.1 造纸化学品作用

造纸工业是以纤维为原料的化学加工工业，在制浆、漂白、打浆、抄造，以及成纸后加工各工艺过程中，需要添加多种化学品，发生多种化学反应才能制备出所需的成品纸，造纸化学品的开发与应用是现代造纸工业发展的重要组成部分。造纸化学品的添加量占纸张总量的1%～5%（填料除外），总量几千种，对纸张的生产和质量起着决定性的作用。如施胶剂、增强剂、消泡剂、硫酸铝和脱墨剂等，不仅赋予纸张一定的功能和特性，能使抄造过程稳定进行，而且可以降低成本。概括起来，造纸化学品的作用体现在5个方面：优化生产过程；提高纸机运行速度；使较差的纤维生产出较好的优质纸；明显提高纸厂经济效益；减轻污染。这些作用通过影响制浆过程、抄纸过程以及纸品特性、生产经济性和减少污染实现。造纸化学品有以下几方面的不同作用：

(1)优化制浆
- 缩短蒸煮时间
- 降低碱用量
- 提高浆得率
- 废纸脱墨
- ……

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

- (2)改善抄造
 - 助留、助滤
 - 防腐
 - 消泡
 - 分散
 - 树脂障碍控制
 - 剥离、起皱
 - ……
- (3)提高纸品性能和质量
 - 增强
 - 干强
 - 耐破度、耐折度
 - 抗张力、挺度
 - 层间结合强度
 - 表面强度
 - ……
 - 湿强度
 - 湿纸页强度
 - 施胶
 - 酸性
 - 中性～碱性
 - 增白
 - 抗水
 - 防油
 - 阻燃
 - ……
- 降低生产(4)成本，提高经济效益
 - 节浆
 - 助留
 - 助留剂本身(如变性淀粉)
 - 细小纤维＋填料
 - 增强：节约木浆(增加非木材浆的配比)
 - 增产
 - 提高车速
 - 减少断头
 - 优质
 - 提高优质品率
 - 提高纸产品档次
 - 创名牌
 - 创新
 - 新产品：如档案纸、热敏纸、苹果袋纸、防伪纸、阻燃纸、防锈纸、低定量纸、彩喷纸等
 - 新功能：高抗水性、高灰分、高强度等
 - ……
 - 节能降耗：节约水、电、气

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

(5)三废减轻污染
- 回收木质素
- 回收细小纤维与填料
- 减少其他化学品用量，如可节省碱、增白剂、松香、矾土、AKD、ASA、染料等
- 降低废水中的 BOD、COD 值

1.2 造纸化学品分类

造纸化学品是造纸工业中不可缺少的物质，在制浆、漂白、废纸制浆、抄纸、成纸加工的各个环节都离不开化学品的作用。随着原材料、制备技术和造纸工业的发展，新型造纸化学品不断增多。根据造纸过程不同，造纸化学品分为三大类：一是制浆化学品，包括蒸煮过程化学品、漂白过程化学品和废纸制浆过程化学品；二是抄纸化学品，包括湿部过程添加的填料、浆内施胶剂、增强剂、助留剂、助滤剂；三是成纸加工化学品，包括表面施胶剂、涂料配方组分、特种纸用化学品。

1. 制浆用化学品

(1)蒸煮助剂。如蒽醌、氯氧等。

(2)废纸脱墨剂。非离子型废纸脱墨剂：烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚乙烯醚、脂肪醇环乙环丙嵌段共聚物；阴离子型废纸脱墨剂：烷基苯磺酸钠、烷基醚硫酸钠、脂肪酸皂类；多种表面活性剂有选择的复配物。

(3)纸浆漂白剂。如二氧化氯、双氧水等。

(4)纸浆漂白助剂。如氨基磺酸、二氧化硫脲等。

(5)绒毛浆松解剂。如季铵盐类的复配物等。

2. 造纸过程化学品

(1)助留助滤剂：阳离子淀粉、聚丙烯酰胺、聚乙烯亚胺

亚太浆纸论坛 www.maxyeah.com

(PEI)、阴离子淀粉及多元助留体系。

(2)消泡剂:有机硅型、聚醚型或脂肪酰胺型表面活性剂。

(3)防腐剂:均三嗪、异噻唑啉酮类、有机溴化合物。

(4)絮凝剂:聚合氯化铝、聚丙烯酸钠、聚丙烯酰胺及其改性产品。

(5)沉积物控制剂:阳离子聚酰胺等。

(6)纤维分散剂:聚氧化乙烯、高分子量阴离子聚丙烯酰胺等。

3. 功能性化学品

(1)浆内施胶剂。酸性抄纸用浆内施胶剂:白色松香胶、强化松香胶、阴离子乳液松香胶、阳离子乳液松香胶;中性抄纸用浆内施胶剂:烷基烯酮二聚体(AKD)、链烯基琥珀酸酐(ASA)、松香系中性施胶剂、树脂型中性施胶剂。

(2) 干增强剂:阳离子淀粉、聚丙烯酰胺(阴离子型、阳离子型、两性)、两性淀粉、多元变性淀粉等。

(3)湿增强剂:三聚氰胺甲醛树脂(MF)、脲醛树脂(UF)、聚酰胺环氧氯丙烷树脂(PPE)等。

(4)表面施胶剂:聚乙烯醇、氧化淀粉、高留着阳离子淀粉、苯乙烯马来酸酐共聚物、丙烯酸一苯乙烯共聚物、CMC 等。

(5)增白剂:VBL、APB-L、APC。

(6)柔软剂:咪唑啉类、甜菜碱等。

(7)阻燃剂:氨基磺酸盐、聚磷酸铵等。

(8)防水剂:有机硅、含氟有机化合物。

(9)填(染)料:滑石粉、轻质碳酸钙、超细磨重质碳酸钙、高岭土、钛白粉等。

4. 涂布加工纸用化学品

(1)涂布粘合剂(胶料):羧基丁苯胶、醋一丙共聚乳液、苯一丙共聚乳液及 CMC、干酪素、变性淀粉等。

(2)颜料。无机颜料:高岭土、碳酸钙(轻质、超细磨)、钛白粉

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

等;有机颜料:尿醛树脂微粒、聚苯丙高分子塑料颜料。

(3)颜料分散剂:六偏磷酸钠、聚丙烯酸钠(DC)、丙烯酸与丙烯酰胺共聚物(DA)。

(4)印刷适性改进剂:两性聚酰胺聚脲树脂。

(5)润滑剂:硬脂酸钙分散液(乳液)。

(6)抗水剂:改性三聚氰胺甲醛树脂。

(7)消泡剂:聚醚、有机硅。

(8)防腐剂:均三嗪、异噻唑啉酮类、有机溴化合物。

5. 水处理化学品

这类化学品有硫酸铝、聚合氯化铝、聚丙烯酸钠、聚丙烯酰胺等。

另外,根据化学品的性质不同,将造纸化学品又分为基础化学品和精细化学品。前者包括烧碱、硫化钠、亚硫酸钠、亚硫酸镁、次氯酸钙、氯气等,用量多,来源广,附加值小。造纸化学品通常指后者,具有用量小、附加值高、功能性强的特点。造纸化学品还可按来源不同分为天然类(如变性淀粉、松香胶等)和合成类(PAM、AKD 等)。按功能不同,分为脱墨剂、施胶剂、增强剂、助留剂等。中国造纸化学品工业协会根据国内外造纸化学品的发展经验,专门设立变性淀粉、施胶剂、造纸湿部高分子聚合物、填料以及特种造纸化学品等 5 个门类化学品分支。本书以此分类进行介绍,并增加废纸制浆化学品和加工纸化学品。

1.2.1 变性淀粉

变性淀粉是我国最重要的造纸化学品,其用量占造纸精细化学品总量的 80%以上,居造纸纤维、填料后第三位。发达国家变性淀粉的用量约占纸和纸板产量的 2%,有的纸种甚至高达 5%~6%,主要用于湿部添加、层间喷雾、表面施胶和涂布黏合。据报道,美国年用各种变性淀粉 130 多万吨,日本 50 多万吨,我国

亚太浆纸论坛www.apweach.com

起步较晚，但近年来发展迅速，现年用量已达15万吨以上。

造纸用变性淀粉品种很多，主要有酶转化、氧化、阳离子化、磷酸酯化、羟烷基、羧甲基、醋酸酯等品种系列，其中阳离子淀粉仍是主流产品。纸用变性淀粉主要的发展趋势：①发展高留着型产品。如以阳离子淀粉代替氧化淀粉，因为氧化淀粉在纤维上留着率低（约40%），在再制浆时很容易造成环境污染。②产品专一化。如专用的增强剂、助留助滤剂等产品更容易被纸厂接受。③化学品的协调作用。变性淀粉在纸上的应用技术已从单一品种的应用发展成为与多品种协调应用。

1.2.2 施胶剂

这里所指的施胶剂主要是指给纸和纸板提供抗水性的化学品。主要有两类：天然类和合成类。天然类主要以松香为原料。早期应用的皂化松香胶已逐步为分散松香胶所取代。在分散松香胶中，按离子特性又分为阴离子产品和阳离子产品两类，阴离子产品仍是目前的主要产品，阳离子产品由于本身具有定着性能，有一定的优越性，在松香分子中直接接上阳离子产品取代基的新型产品已有开发。在松香系列施胶剂中，关键性的技术指标是对纸浆pH的适应性，pH4.5～5.5的酸性松香施胶剂仍是当前的主流产品。pH5.5～7.0的近中性施胶剂正在迅速发展，能容纳碳酸钙作为填料的中性松香施胶剂也在开发之中。

合成类主要有烷基烯酮二聚体（AKD）和链烯基琥珀酸酐（ASA）两种。AKD已在我国高档文化用纸中大量使用，但AKD施胶的滞后性和易打滑性，使其不适用于机内涂布的产品和高速纸机。ASA可弥补AKD的不足，在我国将能逐步得到推广。当前，新型AKD系列和ASA系列产品正在开发中。

除浆内应用的产品外，通过表面施胶提高抗水性的产品和应用技术研究已逐步得到重视。苯乙烯马来酸酐的共聚物、苯乙烯-

亚太浆纸论坛 www.apyeah.com

丙烯酸共聚物等合成高分子表面施胶剂，可以与变性淀粉共用于表面施胶，在提高纸张表面强度的同时，还可以改善抗水性，这对于浆内弱施胶的纸种和 AKD 内施胶的纸种更为有效。

表面施胶剂主要是成膜性较好的聚合物。变性淀粉是最重要的表面施胶剂，其次是聚乙烯醇(PVA)、羧甲基纤维素(CMC)和聚丙烯酰胺(PAM)及合成乳液等。可根据不同的需要选择不同的表面施胶剂，为了提高抗水性，可用 AKD、分散松香、石蜡、硬脂酸氯化铬、苯乙烯马来酸酐共聚物及其他合成树脂胶乳等；为了提高抗油性，可加入有机氟化合物，如全氟烷基丙烯酸酯共聚物、全氟辛酸铬配合物、全氟烷基磷酸盐等；为了增加防黏性，可加入有机硅树脂；为了改善印刷性能，主要用变性淀粉，如 CMC、PVA 等；为了改进干湿强度，可加入 PAM，变性淀粉等；为了提高印刷光泽度，主要用 CMC，海藻酸钠等。通常采用两种或几种施胶剂共用的方法，显著提高表面施胶效果。

近年来，由于纸板成为主要的包装材料，通过表面施胶提高抗水性的技术得到重视。苯乙烯-马来酸共聚物、苯乙烯-丙烯酸共聚物等合成高分子表面施胶剂，可以与变性淀粉一起表面施胶，在提高纸张表面强度的同时，还可以改善抗水性。这类合成表面施胶剂正在快速发展，将是施胶剂的主流。

1.2.3 造纸湿部高分子聚合物

这类产品包括干增强剂、湿增强剂、助留助滤剂等，是一类水溶性高分子聚合物。干增强剂除变性淀粉外，主要有聚丙烯酰胺(PAM)。聚丙烯酰胺有阴离子型、非离子型、两性离子型以及不同聚合度的多种产品。在湿部应用时，还可用作助留助滤剂。如在中性抄纸中，由特殊的阳离子淀粉和 PAM 组成的双元助留体系，已普遍为纸厂所接受。湿增强剂主要是聚酰胺环氧氯丙烷(PAE)、阳离子型聚丙烯酰胺(CPAM)、聚胺类(PA)和壳聚糖类、

亚太浆纸论坛www.maxpean.com

甲醛树脂(又可分为脲-甲醛树脂(UF 树脂)和三聚氰胺-甲醛树脂(MF 树脂))、聚乙烯亚胺(PEI)。增强剂需与助留助滤剂一起作用。助留助滤剂主要是指一些阳离子型高分子电解质如聚乙烯亚胺、聚丙烯酰胺和环丙烷树脂。多元助留助滤剂比一元助留助滤剂效果好,现在系统一般为多元助留助滤体系。它分为三元助留助滤体系和二元助留助滤体系以及微粒助留助滤体系。这些水溶性高分子聚合物,由于相对分子质量可调及多离子特性,新的产品不断涌现,产品的专一性、合成技术及复配应用技术的研究,将是发展的重要内容。这类产品在造纸废水处理过程中也有着重要用途。

1.2.4 填料

填料在造纸上应用十分广泛,应用历史也很长,常见的有高岭土、碳酸钙、滑石粉、二氧化钛及一些复合填料等。由于碳酸钙价格低、性能好,随着中性抄纸技术的普及,用量在迅速增长。填料的发展主要是微粒化,以碳酸钙为例,超微碳酸钙和纳米碳酸钙正受到造纸行业的重视。人工合成的填料已有不少报道。填料应用中存在的最大问题是留着问题,必须采用助留剂以提高填料的留着率,但是仍有许多不理想之处,新型的填料经过特殊的表面处理,有助于填料本身的留着,这将是一个新的研究方向。

加工纸涂料用颜料与抄纸填料种类基本相同,颜料也归入一起介绍。涂料用颜料主要是碳酸钙、高岭土、二氧化钛、塑料颜料等。

1.2.5 加工纸用化学品

纸品涂布加工是采用涂料在纸表面形成一层多孔物质的过程,涂料组成主要包括颜料、胶粘剂和其他助剂。本小节只介绍胶粘剂和助剂,这里只介绍特殊颜料如二氧化硅和氧化铝,常用颜料

亚太浆纸论坛www.mcpweb.com

归入填料部分。

1. 涂料胶粘剂

造纸涂料胶粘剂主要有变性淀粉、聚乙烯醇、胶乳，最常用的是胶乳，因为需要配制成高浓低粘涂料，适应高速涂布。在合成胶乳制备过程中，表面活性剂作为乳化剂、分散剂、稳定剂等起着重要作用。合成生产过程是重点。

2. 涂料分散剂

分散剂是涂料中最重要的助剂，其中大多数是表面活性剂，其性能是：①赋予颜料粒子电荷，使其相互产生斥力；②覆盖于颜料粒子表面，起保护性胶体的作用；③在粒子周围形成高黏度状态，防止多个粒子凝集。最早使用的分散剂为磷酸盐、聚硅酸盐、磷酸氢二铵、苯磺酸与甲醛的缩合物、干酪素、阿拉伯树脂等。六偏磷酸钠、焦磷酸钠、四聚磷酸钠等是低含固量涂料中常用的分散剂。在高含固量的涂料中，通常采用高分子有机分散剂，如聚丙烯酸钠溶液、聚甲基丙烯酸钠及其衍生物、二异丁烯与马来酸酐共聚物的二钠盐溶液，以及烷基酚聚氧乙烯醚和脂肪醇基氧乙烯醚等。

3. 其他涂布助剂

(1)消泡剂。涂料制备及涂布过程中往往会产生泡沫，需要添加消泡剂。主要有高级醇类、脂肪酸酯类及磷酸三丁酯、磷酸三丙酯等。

(2)润滑剂。为了改进纸张涂料的流动性和润滑性，并增进黏合性，赋予纸张涂层以平滑和光泽，增加可塑性，防止龟裂，改善涂布纸的印刷适性等，可加入润滑剂。目前使用最广泛的润滑剂是以硬脂酸钙为代表的水溶性金属皂类表面活性剂，硬脂酸钠类水溶性润滑剂作用也很明显，石蜡族烃类、脂肪酸胺也可作为润滑剂。

(3)增稠剂。增加涂料的黏度和保水性能，主要有羟乙基纤维素(HEC)、羟丙基甲基纤维素(HPMC)、羧甲基纤维素(CMC)、乙

亚太浆纸论坛www.chinapaper.com

基羟乙基纤维素(EHEC)。

(4)增白剂。它吸收紫外光,发射出紫色或蓝色区域的荧光,抵消纸品的黄色,提高白色。主要有二苯乙烯三嗪型增白剂VBL,二苯乙烯-2,2′-二磺酸钠盐型增白剂TA。

1.2.6 废纸制浆化学品

(1)脱墨剂。用于废纸再制浆过程的油墨脱除,提高浆白度的化学品,现在脱墨剂多为表面活性剂的组合产品,具有分散、润湿、浸透和防吸附作用,在使用过程中与螯合剂、水玻璃、烧碱、漂白剂等一起使用。中性脱墨助剂如嵌段类表面活性剂、脂肪醇聚氧乙烯磷酸酯、苯乙烯马来酸酐半酯聚合物等;阳离子型有胺盐、季铵盐;阴离子型有烷基苯磺酸钠、烷基醚硫酸钠、脂肪酸皂类;多种表面活性剂有选择的复配物及生物酶复合制剂。

(2)胶粘物控制剂。主要用于废纸制浆过程减少胶粘物含量,降低胶粘物黏性,防止胶粘物沉积的物质,包括阳离子聚酰胺、脂肪酸、滑石粉等。

(3)漂白助剂。在纸浆漂白过程中添加量少,帮助提高白度,防止纤维素降解,包括氨基磺酸、螯合剂、过氧乙酸等。另外,还有脱墨浆用高效漂白助剂如甲脒亚磺酸、连二亚硫酸钠等。

(4)纸浆防腐剂。防止制浆造纸过程出现腐浆现象而加入浆料系统中的助剂,多为杀菌剂,如有机硫、有机溴化合物、均三嗪、异噻唑啉酮类、金属硼盐等。

(5)树脂障碍控制剂。经过制浆处理后的纸浆在漂白过程中会析出残余的树脂,如不及时分离会形成黏性淤积物,黏附于设备、纸机铜网、毛布及烘缸上,造成造纸障碍,影响正常抄纸,还会产生纸病。另外,在废纸大量采用的今天,废纸中的胶粘剂、油墨粘连料、涂布黏合剂等树脂性物质同样会产生树脂障碍而影响抄造。近年来,由于再生纤维的大量采用,树脂障碍的问题已日益突

亚太浆纸论坛www.paper.com

出。因此，对树脂障碍控制剂的研究与开发已越来越重要。据报道，全球造纸树脂及沉积物障碍控制剂的销售额达 3.1 亿美元。常用的树脂障碍控制剂有无机填料（如滑石粉等）、杀菌剂、表面活性剂、螯合剂、阳离子聚合物、脂肪酶及膜分离剂等。表面活性剂是目前应用最为广泛的树脂障碍控制剂，有阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂及两性表面活性剂，用来控制烘缸与纸页间的黏着力，润滑刮刀、烘缸，控制黏合剂分布等。树脂障碍控制剂的应用效果不仅与所采用的组分有关，还与应用技术密切相关，如不同的添加地点、添加量、添加方式，以及对纸浆 pH 和 Zete 电位的控制等都会明显影响应用效果，因此必须注重应用技术的研究。

1.2.7 特种造纸化学品

这类产品主要是指在某方面具有特殊功能的产品，其特点是品种繁多，但市场容量不大，也有人称这类产品为功能性化学品。如纸张柔软剂、纸浆防腐剂、纸浆消泡剂、毛毡清洗剂、造纸离型剂，还有各种染料产品等。随着造纸新产品新工艺的发展需要，特种造纸化学品将不断涌现。

1.3 造纸化学品发展动向

纸是植物纤维交织而成的材料，从原材料到成纸，操作过程中需要添加多种化学品，并随着造纸技术的发展而快速发展。

虽然造纸化学品用量占纸比重的 1%～5%，但不同种类造纸化学品用量不同，如 2007 年日本造纸化学品的销售量情况如图 1-1 所示。

从图 1-1 可看出，排名前 5 位的分别是涂料及填料、增强剂（干）、硫酸铝、胶粘剂、施胶剂。脱墨剂则排在第 6 位。

亚太浆纸论坛 www.apxyean.com

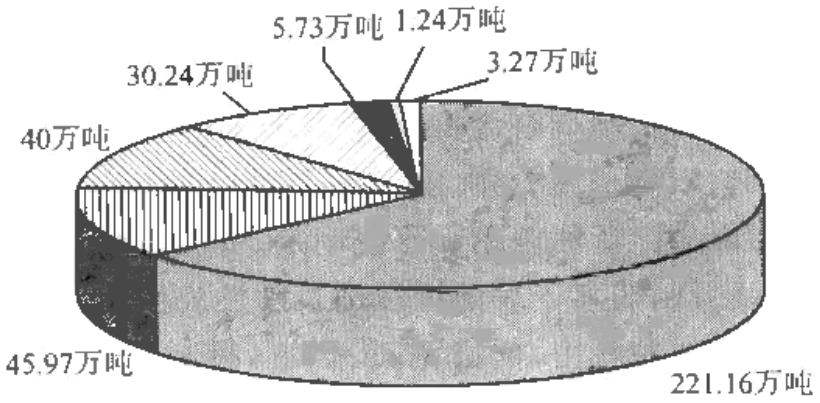


图 1-1 2007 年日本造纸化学品的销售情况

注：涂料及填料；增强剂(干)；硫酸铝；胶粘剂；施胶剂；脱墨剂；其他

不同造纸化学品的发展动向介绍如下。

1.3.1 变性淀粉

我国的原淀粉品种繁多，其中玉米淀粉产量最大，约占 92%；其次是木薯淀粉，约占 4.5%。变性淀粉起步晚、产量低、品种少，与国外的差距大。但这几年发展迅速，前景乐观。

(1)阴离子淀粉。氧化淀粉，呈弱阴性，主要用于表面施胶和涂布，一般不用作湿部添加剂；由于氧化淀粉在纤维上的留着率低，损纸回用时易改变纸浆中的 Zeta 电位，影响细小纤维和填料的留着，增加废水污染程度，故在高档纸中，国际上目前已呈明显减少应用的趋势。

磷酸酯淀粉，呈强阴性，适用酸性造纸，即作湿部应用时，至少要有 1%的明矾存在下才能起作用；如经降解等特殊工艺处理后，可用作表面施胶和涂布；由于性能优异、价格适中，目前为造纸行业所广泛采用。

羧甲基淀粉，呈强阴性，在造纸上用作湿部添加为主，经降粘

亚太浆纸论坛www.paperyear.com

处理，甲基淀粉也可用作涂布黏合剂。

(2)阳离子淀粉。主要分季铵型和叔胺型两大类，叔胺型在酸性条件下应用，季铵型在中碱性条件下呈强阳离子性，故不仅适用酸性，也适用于中碱性条件下造纸。高取代度的季铵型阳离子淀粉是中性施胶剂 AKD、ASA 的有效配套助剂，不同取代度的阳离子淀粉在湿部可分别用作增强剂、助留剂、助滤剂，由于应用效果明显，是造纸行业应用最广泛的变性淀粉。经特殊加工处理的阳离子淀粉用于高档纸的表面施胶，由于增加了纸张表面的阳电荷，提高了印刷适性，使印刷字迹清晰，减少掉毛掉粉，降低白水浓度，应用更加广泛。

(3)两性及多元变性淀粉。这类淀粉在同一淀粉分子中分别接上了阳离子和阴离子或其他取代基，其总电荷基本呈中性，多加不会影响纸浆的 Zeta 电位，且由于分子中各基团的相互协调作用，使其性能更优异，应用效果更突出，专用性更强，是目前各国竞相研究开发的产品之一。但因制备工艺复杂，难度大，故售价较高。两性淀粉主要用作湿部增强与助留、助滤，但由于成本的原因，推广的量还不多，市场上仍以阳性淀粉为主。

(4)非离子淀粉。主要为羟乙基和羟丙基淀粉等。以羟丙基淀粉为主，主要用于表面施胶，具有成膜性好，表面强度高等优点。

(5)其他变性淀粉。如接枝淀粉、复合变性淀粉等，具有较强的专用性。目前研究很活跃，但工业应用还不多。

据统计，变性淀粉在湿部应用占 12%～18%，层间喷雾占 3%～5%，表面施胶剂占 65%～75%，涂布黏合剂占 5%～12%，表面施胶占的比重最大。

1.3.2 施胶剂

浆内施胶剂是重要的湿部化学品，约占造纸化学品总额的 10%，其作用是使纸和纸板获得抗水性能。施胶剂主要为松香类

亚太浆纸论坛www.hnxyeah.com

施胶剂与合成类施胶剂。我国造纸施胶剂的开发应用较为落后，以前大多采用皂化松香施胶剂和用马来酸酐加成制得的强化松香施胶剂。近年来发展为分散松香，有阴离子分散松香胶、阳离子分散松香胶等。施胶 pH 从 4.5～5.5 发展到可以容纳碳酸钙作填料的近中性施胶剂。合成类施胶剂，主要有烷基烯酮二聚体(AKD)和烯基琥珀酸酐(ASA)，均含有活性基团，可以与纤维的羟基起反应而保留在纤维上。由于这类施胶剂可容纳较高的 pH 条件(pH＝7.5～8.5)，可以使用廉价的碳酸钙作填料，提高纸张的强度、白度，改善抄造性能，应用得到普及。

我国中性抄纸技术在高档纸中应用较多，如铜版纸，几乎 80%已采用中性施胶剂(主要为 AKD)抄造。AKD 施胶滞后性和易打滑性，并不适用机内涂布的产品和高速纸机，ASA 可以弥补 AKD 的不足，适用于高速纸机和高档文化用纸。近年来 ASA 发展速度较快，ASA 一般采用包括特种阳离子淀粉在内的阳离子表面活性剂进行现场乳化，ASA 在我国主要应用于引进的高速纸机抄造的高档文化用纸上。

表面施胶剂是施胶剂的另一大类，主要为变性淀粉和合成共聚物，其次是聚乙烯醇(PVA)、羧甲基纤维素(CMC)和聚丙烯酰胺(PAM)等。在不同的场合可选用不同的施胶剂，如提高抗水性，可用 AKD、分散松香、石蜡、硬脂酸氯化铬、苯乙烯马来酸酐共聚物及其他合成树脂胶乳等；提高抗油性，可加入有机氟化合物，如全氟烷基丙烯酸酯共聚物、全氟辛酸铬配合物、全氟烷基磷酸盐等；增加防黏性，可加入有机硅树脂；改善印刷性能，主要用变性淀粉，CMC，PVA 等；改进干湿强度，可加入 PAM，变性淀粉等；提高印刷光泽度，主要用 CMC，海藻酸钠等。也可采用两种或几种施胶剂一起使用，提高施胶效果。

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

1.3.3 过程化学品

过程化学品主要是助留助滤剂。目前，国际上对高效助留助滤剂的开发研究较多，微粒助留系统的优势突出，主要有三大系统：Compozil 系统、Hydrocol 系统、Integra 系统。新的微粒助留体系是经特别改性的阳离子 PAM 与经特殊处理的蒙脱石相结合的二元体系，可广泛应用于各种中性和碱性抄纸，不仅可用于白水中，还可用于废水处理。纳尔科公司的 Positek 超微粒技术在最新的高速纸机（高剪切力条件下）和白水封闭循环条件下亦能发挥出良好的助留作用。一种核壳（Coreshell）聚合物改良的液体聚合物技术能提供杰出的助留、助滤和成形性能，专门用于造纸过程中可以使用高比例聚合物的工艺。近年来，废纸浆、机械浆和白水循环使用导致阴离子垃圾问题日益突出，在双元微粒助留系统前添加高阳电荷密度聚合物如聚乙烯亚胺、聚胺等使助留效果更好地得以发挥，而常规的滑石粉、高岭土等无机控制剂也仍有使用。

1.3.4 填料

填料是生产过程中所有湿部化学品中添加用量最大的部分，主要包括滑石粉、碳酸钙，后者在中性条件下加入。为了满足一些纸张特殊性能的要求，新型的有机填料开始使用，如三聚氨酯甲醛树脂进行喷雾干燥后，可作为高分子填料加入，得到的纸张具有极好的干湿强度、白度、匀度，极好的适印性和加工性，可用于生产轻型纸和高强度纸。还有沸石、膨润土等新型填料的应用也有研究和应用。填料的发展方向是提高加填量，减少填料对纸强度的损失。填料表面改性是目前的研究热点。

1.3.5 加工纸用化学品

在颜料开发方面，特种颜料研究一直方兴未艾，如煅烧级瓷

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

土颜料、化学合成颜料及塑性颜料、纳米颜料等。另外，传统颜料的性能改善也是一个方向，如控制粒径分布等。在胶粘剂开发方面，合成类胶粘剂所占比重进一步增加，主要是羧基丁苯胶乳和苯丙胶乳。目前对其进行研究开发工作主要集中在新产品的开发上，如巴斯夫公司新产品 Basonal R 胶粘剂，与传统的胶乳粘合剂相比能赋予涂布纸与纸板更好的黏合力、耐起泡性和印刷性。抗水剂则向无甲醛型产品发展。分散剂以聚丙烯酸钠为主，高效环保仍然是发展的方向。

1.3.6 废纸制浆化学品

废纸制浆化学品主要是脱墨助剂和漂白剂。脱墨助剂正由碱性脱墨向中性脱墨过渡，当前仍以氢氧化钠、过氧化氢、螯合剂、硫酸镁、表面活性剂为主。中性脱墨剂主要是环氧烷基聚合物类产品，如嵌段类表面活性剂、脂肪醇聚氧乙烯磷酸酯、苯乙烯马来酸酐半酯聚合物等。近年来生物酶与表面活性剂结合的脱墨技术发展迅速，前景看好。漂白助剂主要是开发新型高效助剂，如脱墨浆用高效漂白助剂甲脒亚磺酸、连二亚硫酸钠等正投入使用。

1.3.7 特种造纸化学品

消泡剂方面研究主要集中在聚醚改性有机硅乳液消泡剂的开发上，常规的煤油、脂肪酸皂等低端产品已经开始退出市场。杀菌剂则产品类型较多，异噻唑酮类产品颇受消费者欢迎。溴化铵生物杀灭控制技术在碱性体系中，发现对微生物起到有效的控制作用，而不会产生与强氧化性生物杀菌剂相关的一些负面效应。水处理剂方面的研究较多，主要为无机纳米产品的开发和超高分子量聚合物絮凝剂的研制。另外，智能清洗剂、凯米拉公司开发的 Fennofix200 系列水处理剂以及 EROTECH 消泡剂这些新型产品在纸厂的实际生产中也获得了很好的使用效果。无甲醛抗水剂如

亚太浆纸论坛 www.maweal.com

聚酰胺聚脲抗水剂和改性乙二醛抗水产品已开始在造纸工业中应用。

20世纪90年代后期以来，我国造纸行业进入快速发展时期，造纸化学品的研究开发紧跟着造纸工业的发展而快速发展。但我国的造纸化学品研究开发的总体水平还较低，无论从产量、质量、服务、技术诸方面都还存在一定的差距，必须根据我国造纸工业的实际情况，加快我国造纸化学品开发，重点集中在以下几方面。

1. 开发适用于非木材纤维用的专用造纸助剂

我国造纸工业以非木材纤维为主要原料，非木浆纤维达60%，由于大量使用纤维短、强度差的草类纤维，以致在纸和纸板的产品质量上受到很大影响。过去草木并用造纸化学品，结果发现对木浆有明显效果的增强剂或助留助滤剂，在相同的条件下，对草浆等非木材纤维效果甚微，这就亟待开发非木材纤维专用的增强剂、助留助滤剂等各种助剂。

如增强剂两性PAM的开发，是因为两性PAM适合不同的造纸工艺，主要原因是废纸利用率增加，使抄纸pH上升，PAM的吸收剂硫酸铝的活性变小，阴离子PAM变得难以被纸浆吸附。阳离子PAM也存在由于两性PAM的高性能化而减少的倾向。两性PAM增强对纸浆的吸附，提高成纸强度，以高浓度和高分子量化为目的导入分支型构造。两性PAM正在逐步替代阴离子和阳离子PAM，主要代替阴离子PAM。

2. 开发适用于二次纤维回收的专用造纸助剂

为了节约木材资源，保护生态环境，再生纤维的应用、再生纸的制造已越来越受到人们的重视。回用二次纤维需解决的问题有：脱墨效率、消除生产过程的障碍和强度的补偿等，因此，必须研究开发适应低水耗、低温、低化学药品消耗的高效脱墨剂，能有效脱除不同印刷方法、不同成分油墨的脱墨剂；开发能消除生产过程所产生的大量泡沫积聚、游离树脂的析出等生产障碍的助剂，二次

亚太浆纸论坛www.paperchina.com

纤维抄成的纸强度较一次纤维差，需加入增强剂加以补偿，但一次纤维所采用的增强剂若用在二次纤维上，效果往往不理想，因此，需研究开发专用于二次纤维的专用造纸助剂。

如脱墨剂应既能满足最初的油墨剥离和分散的作用，又能满足浮选法脱墨的起泡和凝集。醇类产品因为充分具备能平衡剥离、分散、冒泡、凝集的功能，成为主要发展方向。近几年废纸的化学组成，越来越多地影响着浮选法脱墨处理。如果废纸含浆内添加填料，填料的分散剂会提高其起泡性，这是因为碳酸钙产生的钙离子能使气泡稳定化。气泡过剩的情况下，会出现泡沫流失，使纸浆得率下降。反之，气泡少的情况下，脱墨能力就会不足。脱墨剂配方应调整 pH，调整温度，开发不同发泡性品种，如联合使用消泡剂等。

3. 发展能改善环境的环保及绿色造纸助剂

随着人类对生存环境及生活质量要求的不断提高，环保和绿色已成为人们关注的焦点，保护生产者和消费者的身体健康，保护生态环境免受污染的理念必须贯穿到原材料的选择、生产工艺技术及生产使用过程中。因此需要开发大量“绿色新品种”，如使用全无氯漂剂，降低漂白污染，开发先进的助留助滤体系，使细小纤维和填料的流失大幅度降低，采用中性或近中性施胶使白水中硫酸铝的含量大幅度减少，从而减少白水的污染负荷。

4. 开发集多功能于一体的造纸助剂

从造纸助剂的发展过程来看，如干增强剂，早期的产品为淀粉、植物胶等天然聚合物，其用量多，留着率低、效果不明显，后来发展的阳离子淀粉等半合成聚合物，虽增强了效果，但还不够理想。而近年来开发的合成聚合物阳离子聚丙烯酰胺，其用量少，效果更显著，适用的浆种和 pH 值更广，因此要开发高效、低污染和多功能的造纸助剂，如集施胶、增强与助留助滤于一体的，集增强、施胶与提高印刷质量于一体的，集增强、助留助滤、清除多价金属

亚太浆纸论坛www.apppaper.com

离子干扰于一体的化学助剂等。

5. 开发具有特殊功能造纸助剂

随着社会的进步和人民生活质量的提高，对各种具有特殊功能的纸张品种及用量的要求越来越大，现代化的工业技术和生活方式对纸张的性能提出了许多新的要求，而这些要求几乎都要通过采用各种具有特殊功能的造纸助剂才能实现。如目前市场上需求的各种特种纸：导电纸、绝缘纸、磁性纸、抗静电纸、抗菌纸、防虫纸、防鼠纸、耐火纸、防锈纸、食品包装纸、有机硅纸、离子交换纸、整合物纸、保密纸、耐擦纸、滤油纸、自粘印刷纸、装潢纸、闪光纸、化纤纸、无机纤维纸等，这些纸的功能都需要添加各种功能的助剂来实现，因此需要大力开发具有特殊功能的造纸助剂。

总之，只有造纸助剂迅速、科学地发展，才能促进纸业的发展。

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

2 造纸化学品制备基础

2.1 造纸化学品制备的基本概念

造纸工业和造纸化学品工业是生产过程的上下游关系，由于原材料的原因，造纸化学品的研究、开发最初集中在石化行业，技术人才既需要熟悉造纸，又需要精通化工，然后形成了专门的造纸化学品行业，其理论基础与精细化工领域一致。下面就造纸化学品生产过程的一些基本概念进行说明。

造纸化学品的制备主要包括以下内容：选择和确定在技术上和经济上最合理的合成路线和工艺路线；对单元反应确定最佳的工艺条件、合成技术和完成反应的方法，以得到高质量、高收率的产品。

所谓合成路线，指的是选用什么原料，经由哪几步单元反应来制备目的产品。所谓工艺路线，指的是对原料的预处理（提纯、粉碎、干燥、熔化、溶解、蒸发、汽化、加热、冷却等）和反应物的后处理（蒸馏、精馏、吸收、吸附、萃取、结晶、冷凝、过滤、干燥等）应采用哪些化工过程（单元操作）、什么设备和什么生产流程等。所谓反应条件指的是：反应物的分子比，主要反应物的转化率（反应深度），反应物的浓度，反应过程的温度、时间和压力以及反应剂、辅助反应剂、催化剂和溶剂的使用和选择等。所谓合成技术，主要指的是非均相接触催化、相转移催化、均相络合催化、光有机合成和电解有机合成以及酶催化等。所谓完成反应的方法，主要指的是间歇操作和连续操作的选择，反应器的选择和设计等。

亚太浆纸论坛www.nbpweb.com

为了完成化工生产，必须对所涉及的物料的性质有充分了解。各种物料的重要性质主要有以下几个方面。

(1)物料在一定条件下的化学稳定性、热稳定性、光稳定性以及储存稳定性(包括与空气和水分长期接触的稳定性)等。

(2)熔点(凝固点)、沸点、在不同温度下的蒸汽压；物料在水中的溶解度、水在液态物料中的溶解度；物料与水是否形成恒沸物，以及恒沸温度和恒沸物组成等。

(3)密度、折光率、比热容、导热系数、蒸发热、挥发性和黏度等。

(4)闪点、爆炸极限和必要的安全措施。

(5)毒性以及其对人体的危害，在空气中的允许浓度、必要的防护措施以及中毒的急救措施。

(6)物料的商品规格、各种杂质和添加剂的允许含量、价格、供应来源、包装和储运要求等。

反应过程的一些常用术语如下：

反应物的摩尔比：反应物的摩尔比指的是加入反应器中的几种反应物之间的物质的量之比。这个摩尔比可以和化学反应式的物质的量之比相同，即相当于化学计量比。但是对于大多数有机反应来说，投料的各种反应物的摩尔比并不等于化学计量比。

化学反应物不按化学计量比投料时，其中以最小化学计量数存在的反应物叫做“限制反应物”。而某种反应物的量超过限制反应物完全反应的理论量，则该反应物称为“过量反应物”。

过量反应物超过限制反应物所需理论量部分占所需理论量的百分数叫做“过量百分数”。若以 N_e 表示过量反应物的物质的量，N_i 表示它与限制反应物完全反应所消耗的物质的量，则过量百分数表达式为：

$$\text{过量}\ \% = \frac{N_e - N_i}{N_i} \times 100\%$$

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

转化率：某一种反应物 A 反应掉的占其向反应器中投入量的百分数叫做反应物 A 的转化率。

选择性：指的是某一反应物转变成目的产物理论消耗的物质的量占该反应物在反应中实际消耗掉的总物质的量的百分数。设反应物 A 生成目的产物 P，N_p 表示生成目的产物的物质的量，a、p 分别为反应物 A 和目的产物 P 的化学计量系效，则选择性 s 为：

$$s = \frac{N_p \frac{a}{p}}{N_{A,in} - N_{A,out}} \times 100\%$$

收率：是生成的目的产物的物质的量占投入的反应物的物质的量的百分数。这个收率又叫做理论收率。

$$y_0 = \frac{N_p \frac{a}{p}}{N_{A,in}} \times 100\%$$

转化率、选择性和理论收率三者之间的关系是：$y = s \cdot x$。

有机化工产品按其所起作用和相互关系，大体上可分为三大类：①基本有机原料；②有机中间体；③有机产品。

所谓基本有机原料，指的是从石油、天然气或煤等天然资源经过一次或次数较少的化学加工而制得的结构比较简单的有机物。例如，脂肪族的乙烯、丙烯、乙炔、一氧化碳；芳香族的苯、甲苯、二甲苯、萘和蒽等十余种。

所谓有机中间体，指的是将基本原料经进一步化学加工而制得的结构比较复杂，但还不具有特定用途的有机物。例如，脂肪族的甲醇、乙醇、乙酸、乙醛、丙酮、丙烯腈、环氧乙烷、氯乙烷、氯乙酸、甲胺、二甲胺等，芳香族的异丙苯、苯酚、氯苯、硝基苯、苯胺、2-萘酚等。

所谓有机产品，指的是将有机中间体再经过化学加工而制得的有特定用途的有机物。例如医药、农药、染料、合成纤维、塑料、合成橡胶以及其他各种精细化学品等。它们都是与广大消费者或

亚太浆纸论坛www.paper.com

使用部门直接见面的有机化工产品。

精细化学品及其中间体虽然品种繁多，但从分子结构来看，它们大多数是在脂链、脂环、芳环或杂环上含有一个或几个取代基的衍生物。其中最主要的取代基有：①—Cl 、—Br 、—I 、—P 等；②—SO_3H 、—SO_2Cl 、—SO_2NH_2 、—SO_2NHR 等（R 表示烷基或芳基）；③ —NO_2 、 —NO ；④ —NH_2 、—NHAlk 、—NH(Alk)Alk 、—NHAr 、—NHAc 、—NH_2OH 等（Alk 表示烷基、Ar 表示芳基、Ac 表示酰基）；⑤ —$N_2^+Cl^-$ 、—$N_2^+HSO_4^-$ ；⑥—OH 、 —OAlk 、 —OAr 、 —OAc 等； ⑦ —Alk 。例如 —CH_3 、—C_2H_5 、 —$CH(CH_3)_2$ 等；⑧ —$\overset{O}{\overset{\|}{C}}$—H 、—$\overset{O}{\overset{\|}{C}}$—R、—$\overset{O}{\overset{\|}{C}}$—Ar 、—$\overset{O}{\overset{\|}{C}}$—OH 、—$\overset{O}{\overset{\|}{C}}$—OR 、—$\overset{O}{\overset{\|}{C}}$—OAr 、—$\overset{O}{\overset{\|}{C}}$—$NH_2$、—$\overset{O}{\overset{\|}{C}}$—Cl 、—C≡N 等。

与取代基发生的化学反应叫做单元反应或单元作业。主要的单元反应有：①卤化反应；②磺化和硫酸酯化反应；③硝化和亚硝化反应；④还原和加氢反应；⑤重氮化和重氮基的转化反应；⑥氨解和胺化反应；⑦烃化反应；⑧酰化反应；⑨氧化反应；⑩水解反应；⑪缩合反应；⑫环合反应；⑬聚合反应。

上述单元反应可以归纳为三种类型。第一类是有机分子中碳原子上的氢被各种取代基所取代的反应，例如卤化、磺化、硝化和亚硝化、C—酰化、C—烃化等。第二类是碳原子上的取代基转变为另一种取代基的反应，例如硝基还原为氨基等。第三类是在有机分子中形成杂环或新的碳环的反应即环合反应。

上述三类反应之间有着密切的联系。第一类反应常常为后两类反应准备条件，进行第二类反应时所形成的取代基的位置常常

亚太浆纸论坛www.lmcyean.com

就是上一步进行第一类反应所引入的取代基的位置。而第三类反应也需要由碳原子上的取代基来提供C、N、O、S等原子来形成杂环或新的碳环。

反应器：反应器是反应原料在其中进行化学反应、生成目的产物的设备。化学反应器在结构上和材料上必须满足：

(1)对反应物料(特别是非均相的气液反应物、液液反应物、气固反应物、液固反应物、气液固三相反应物)提供良好的传质条件，以利于目的反应的顺利进行；

(2)对反应物料(特别是强烈放热或强烈吸热的反应物系)提供良好的传热条件，便于热效应的移除或供给，以利于反应物系的温度控制；

(3)在反应的温度、压力和介质条件下，具有良好的机械强度和耐腐蚀性能；

(4)能适应反应器的操作方式(间歇操作或连续操作)。

间歇操作和连续操作：在反应器中实现一个化学反应可以有两种操作方式，即间歇操作和连续操作。间歇操作是将各种反应原料按一定的顺序加到反应器中，并在一定的温度、压力下经过一定时间完成特定的反应，然后将反应好的物料从反应器中放出。因为反应原料是分批加到反应器中的，所以又叫做“分批操作”。在间歇操作时，反应物的组成随时间而改变。另外，反应物的温度和压力也会随时间而改变。连续操作是将各种反应原料按一定的比例和恒定的速度连续不断地加入到反应器中，并从反应器中以恒定的速度连续不断地排出反应产物。在正常操作下，反应器中某一特定部位反应物料的组成、温度和压力原则上是恒定的。

连续操作与间歇操作相比有许多优点：第一，连续操作比较容易实现高度自动控制，产品质量稳定；而间歇操作的程序自动控制则相当困难而且费用昂贵，因此间歇操作比连续操作需要较多的劳动，而且反应的效果常常受人的因素影响。第二，连续操作很容

亚太浆纸论坛www.paperyach.com

易实现缩短反应时间。而间歇操作则需要有加料，调整操作的温度和压力，放料，以及准备下一批投料等辅助操作时间。因此，对于生产规模大、反应时间短的化学过程都应尽可能采用连续操作。特别是气相反应和气固相接触催化反应则必须采用连续操作。第三，连续操作容易实现节能。例如从反应器中移出的热量以及热的反应产物在冷却时通过热交换器传出的热量可以用来预热冷的反应原料，或者把热量传递给水以产生水蒸气。而要把间歇操作组合到节能系统中一般是难以实现的。

但是，间歇操作也有它独特的优点。第一，连续操作的技术开发比间歇操作困难得多。节能和节省劳动力一般是与生产规模成正比的，对于小规模生产来说，开发一个连续操作常常是不值得的。第二，间歇操作的开工和停工一般比连续操作容易，间歇操作的设备在产量的大小上有较多的伸缩余地，更换产品也有灵活性，而连续操作的设备通常只能生产单一产品。第三，在某些情况下，由于反应原料或产物的物理性质（例如黏稠度和分散状态），或是由于反应条件的控制（例如温度、压力和操作步骤）等因素，难于采用连续操作。因此，对于多品种、产量小的精细化工产品来说，间歇操作有相当广泛的应用。

2.2 造纸化学品合成的理论基础

精细有机合成反应按照进行方式不同，从形式上可以分为取代反应、加成反应、消除反应，以及其他重排反应等。每一种反应又可以分为若干种类。

取代反应根据反应试剂性质和反应物分子中 C—H 键断裂方式不同，分为亲电取代、亲核取代和游离基取代反应。加成反应根据加成的基本途径不同，可分为亲电加成、亲核加成、游离基加成和环加成。消除反应可以根据被消除原子或原子团位置不同，分

亚太浆纸论坛 www.paper.com

为β-消除和α-消除等。重排反应也可以分为许多类。

2.2.1 化学品原料介绍

化学品合成的原料资源主要是煤、石油、天然气和农副产品。

1. 煤的加工

煤的主要成分是碳。煤的成分非常复杂，除了碳、碳氢化合物以外，还有含氧以及少量含硫、含氯化合物。另外还含有一些无机矿物质。煤的加工主要有四种方式：①炼焦；②气化；③生产电石；④破坏加氢。其中与化学品合成有密切关系的是炼焦副产品的回收，因为它可以提供多种芳香族原料。

2. 石油加工

石油是一种棕黑色的黏稠液体。它含有几万种碳氢化合物，另外还含有一些含氮和含硫的化合物。石油的主要成分是烷烃、环烷烃和少量芳烃。石油加工的第一步是将原料经过常压、减压精馏，分割成若干馏份。适当沸程的馏分在脱硫之前再进一步加工可以得到各种基本化工原料和石油产品。其中以制取化工原料为目的的加工方法主要有：催化重整、热裂解、催化裂化、临氢脱烷基化等几种。

3. 天然气的利用

天然气是埋藏在地下的可燃性气体，它的主要成分是甲烷。天然气可直接用来制炭黑、乙炔、氢氰酸（氨氧化法）、各种氯化甲烷、二硫化碳、甲醇、甲醛等产品。另外，天然气也可先制成合成气（$CO+H_2$ 的混合气体），一氧化碳经各种羰基合成反应可制得甲醇、高碳醇、正丁醛、甲酸、乙酸、丙酸、丙烯酸、丙烯酸酯和人造石油等化工产品。

4. 农林牧渔副产品的利用

含糖或淀粉的农副产品经水解可以得到各种单糖，例如葡萄糖、果糖、甘露蜜糖、木糖、半乳糖等。如果用适当的微生物酶进行

亚太浆纸论坛www.paperyeah.com

发酵，可分别得到乙醇、丙酮、丁醇、丁酸、乳酸、葡萄糖酸和醋酸等。

从含纤维素的农副产品经水解可以得到己糖 $C_6H_{12}O_6$（主要是葡萄糖）和戊糖 $C_5H_{10}O_5$（主要是木糖）。己糖经发酵可得到乙醇，戊糖经水解可得到糠醛。

从含油的动植物中可以得到各种动物油和植物油。它们也是有用的化工原料。油脂经水解可以得到甘油和各种脂肪酸。

另外，从某些动植物中还可以提取药物、香料、食品添加剂以及制备它们的中间体。

2.2.2 反应试剂的介绍

1. 极性试剂

极性试剂是指那些能够供给或接受一对电子以形成共价键的试剂。极性试剂又分为亲电试剂和亲核试剂。

(1)亲电试剂。亲电试剂是从基质上取走一对电子形成共价键的试剂。这种试剂电子云密度较低，应中进攻其他分子的高电子云密度中心，具有亲电性能，包括以下几类：①阳离子：NO_2^+、NO^+、R^+、$R—C^+=O$、ArN_2^+、R_4N^+ 等；②含有可极化和已经极化共价键的分子：Cl_2、Br_2、HF、HCl、SO_3、RCOCl、CO_2 等；③含有可接受共用电子对的分子(未饱和价电子层原子的分子)：$AlCl_3$、$FeCl_3$、BF_3 等；④羰基的双键；⑤氧化剂：Fe^{3+}、O_3、H_2O_2 等；⑥酸类；⑦卤代烷中的烷基：R—X。

由该类试剂进攻引起的离子反应叫亲电反应。例如：亲电取代、亲电加成。

(2)亲核试剂。把一对电子提供给基质以形成共价键的试剂称亲电试剂。这种试剂具有较高的电子云密度，与其他分子作用时，将进攻该分子的低电子云密度中心，具有亲核性能，包括以下几类。①阴离子：OH^-、RO^-、ArO^-、$NaSO_3^-$、NaS^-、CN^- 等；②极性分子中偶极的负端：NH_3、RNH_2、RRNH、ArNH 和

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

NH_2OH 等；③烯烃双键和芳环：$CH_2=CH_2$、C_6H_6 等；④还原剂：Fe^{2+}、金属等；⑤碱类；⑥有机金属化合物中的烷基：RMgX、RC═CM等。

由该类试剂进攻引起的离子反应叫亲核反应。例如，亲核取代、亲核置换、亲核加成等。

2. 游离基试剂

含有未成对单电子的游离基或是在一定条件下可产生游离基的化合物称游离基试剂。例如，氯分子（Cl_2）可产生氯游离基（Cl·）。

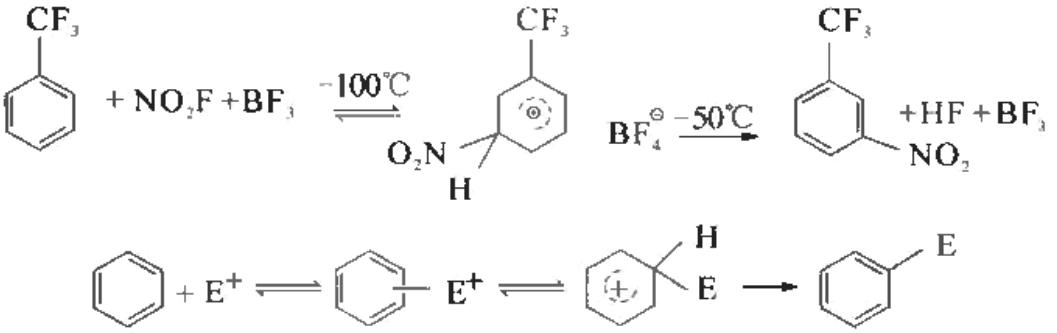
2.2.3 亲电取代反应

化学品合成中的亲电取代反应也可称为阳离子型取代反应。芳香环是一个环状共轭体系，由于环上π-电子云密度较高，容易发生亲电取代反应。

1. 芳香族亲电取代反应历程

已经有多方面的研究结果足以证明，大多数亲电取代反应是按照先形成中间物的两步历程进行的。

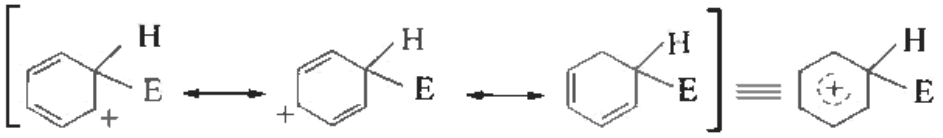
两步历程的通式表示如下：



在芳阳离子中，芳环本身的高度稳定性已不存在，通常是一个非常活泼的中间产物，它存在两种可能性，或者快速地脱掉 E^+ 转

亚太浆纸论坛www.apkyah.com

变为起始反应物 Ar—H ，即 $k_2 < k_{-1}$，没有发生正反应；或者快速地脱落 H^+ 转变为产物 Ar—E ，即 $k_2 > k_{-1}$，发生了亲电取代反应。



2. 芳香族亲电取代定位规律

芳环上已有一个或几个取代基，若再引入新取代基时，其进入的位置和反应进行的速度，主要取决于以下因素。

(1)已有取代基的性质，包括极性效应和空间效应。如果已有几个取代基则取决于它们的性质和相对位置。

(2)亲电试剂的性质，也包括极性效应和空间效应。

(3)反应条件主要是温度、催化剂和溶剂的影响。

在上述因素中，最重要的是已有取代基的极性效应。在芳香系取代反应中，苯系的亲电取代研究得最多，也最重要。

在亲电取代中，苯环上已有取代基对新取代基的定位作用有两种类型，即邻、对位定位和间位定位。通常把邻、对位定位基叫做第一类定位基，把间位定位基叫做第二类定位基。

属于第一类定位基的主要有：$-O^-$、$-N(CH_3)_2$、$-NH_2$、$-OH$、$-OCH_3$、$-NHCOCH_3$、$-OCOCH_3$、$-F$、$-Cl$、$-Br$、$-I$、$-CH_3$、$-CH_2Cl_2$、$-CH_2COOH$、$-CH_2F$ 等。

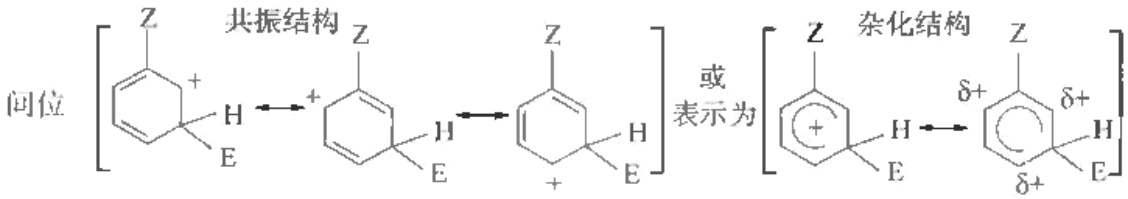
属于第二类定位基的主要有：$-N(CH_3)_2$、$-CF_3$、$-NO_2$、$-CN$、$-SO_3H$、$-COOH$、$-CHO$、$-COOCH_3$、$-COCH_3$、$-CONH_2$、$-N^+H_3$、$-CCl_3$ 等。

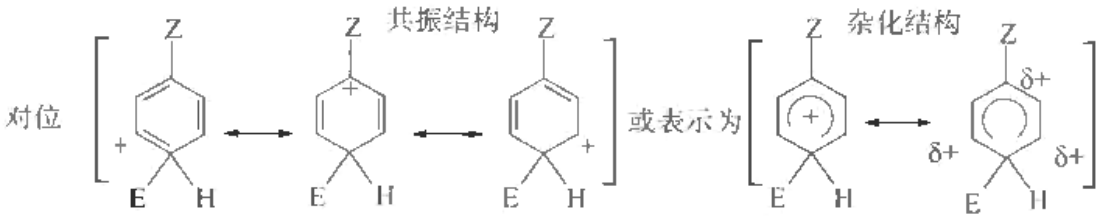
这里所谓邻、对位定位或间位定位，都是对反应的主要产物而言。

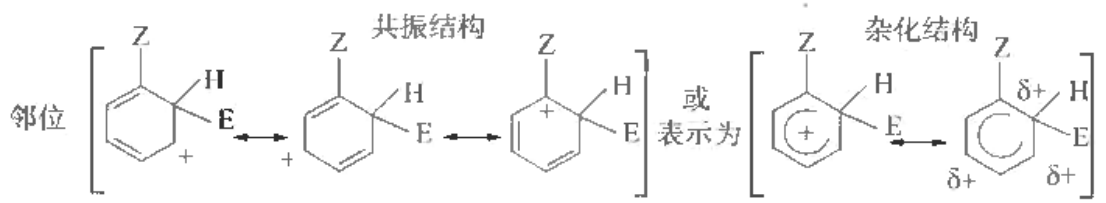
苯的取代物发生亲电取代可以生成邻、对和间位的三种σ-络

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

合物。每一种络合物都可以看做是三种共振结构杂化的结果。在邻位和对位的络合物中，都有一个共振结构，其正电荷集中在同已有取代基 Z 相连的碳原子上。因此在杂化结构中，同 Z 相连的碳原子上具有部分正电荷。在间位的络合物中，三个共振结构在同 Z 相连的碳原子上都没有正电荷集中。因此在它的杂化结构中，同 Z 相连的碳原子上没有部分正电荷。这种差别是解释已有取代基定位作用的基础。







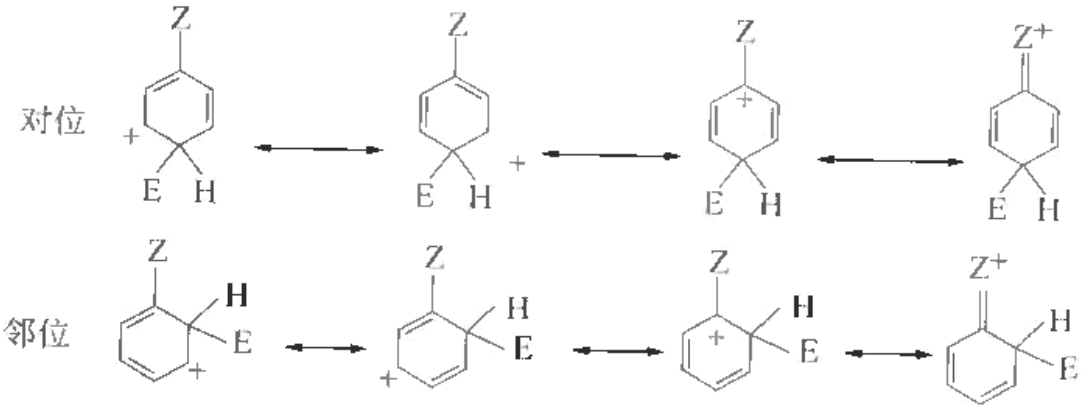
当 Z 具有诱导效应时，其影响随距离的增加而减弱，由此可见对于同 Z 相连的碳原子影响最大。如果具有正的诱导效应 +I（即给电子效应），对于邻位或对位的络合物更容易使正电荷分散到 Z 上，从而使络合物更稳定。对于间位的络合物，Z 对于苯环正电荷的分散作用要比邻位和对位的小。因此具有 +I 效应的取代基使三种络合物都稳定，邻位和对位更稳定，所以这类取代基使苯

亚太浆纸论坛 www.paxy.com

环活化，并且是邻、对定位。如果Z具有负的诱导效应－I（即吸电子效应），则与上述相反，使苯环上电子云密度降低，使三种络合物都不稳定，邻位和对位更不稳定，所以这类取代基使苯环钝化，并且是间位定位。

当Z和苯环之间有共轭效应时，某些情况下同诱导效应的方向一致，而另一些情况，则同诱导效应的方向相反。一般来说，共轭效应起主导作用。当Z中同苯环相连的原子具有未共有电子对时，可以把未共有电子对分散到苯环上，使络合物稳定，尤其是对于邻位和对位络合物，还可以多画出一个正电荷集中在Z上的共振结构。

这个额外的共振结构比其他共振结构更稳定，即在杂化结构中邻位和对位络合物更稳定。因此这类取代基使苯环活化，而且是邻、对位定位。



根据以上讨论，各种取代基可归纳为以下三类。

(1)取代基只有正的诱导效应，例如烷基，它们都使苯环活化，而且是邻、对位定位。其中甲基还具有超共轭效应，其活化作用大于其他烷基。

(2)取代基中同苯环相连的原子具有未共有电子对，例如：$-\ddot{O}^-$、$-NR_2$、—NHR、$-NH_2$、—OH、—OR、—NHCOR、—OCOR、—F、—Cl、—Br、—I等，其未共有电子对和苯环形成正的共轭效应

亚太浆纸论坛 www.paxyp.com

(+I),它们都是邻、对位定位基。除了正共轭效应外,这些取代基也都具有诱导效应,其中—O^-为正诱导(+I),其他的都具有负的诱导效应。对于氨基和羟基,其正的共轭效应(+I)大于负的诱导效应(—I),所以它们都使苯环活化。对于卤素,其正的共轭效应小于负的诱导效应,所以使苯环稍稍钝化。

(3)取代基具有负的诱导效应,而且同苯环相连的原子没有未共有电子对,例如:—N^+R_3、—NO_2、—CF_3、—CN、—SO_3H、—CHO、—COR、—COOR、—$CONH_2$、—CCl_3和—NH_3等,其中某些除诱导效应外,还有负的共轭效应,它们都使苯环钝化,而且是间位定位。

苯环上已有取代基具有空间障碍作用。亲电质点E^+的活泼性对定位作用也有重要影响。当E^+极活泼时,k_T/k_B值小,即E^+进攻甲苯或进攻苯的选择性很差,同理进攻甲苯环上不同位置的选择性也很差,结果生成相当数量的间位异构产物。例如甲苯的C-烷化就接近这种情况,说明—CH_3、—CH_2CH_3等烷基阳离子都是非常活泼的亲电质点。

反之,当E^+极不活泼时,它进攻甲苯和苯的选择性很好,k_T/k_B主要取决于甲苯和苯的相对活性,即主要取决于甲基的活化作用,因此k_T/k_B很大。同理,E^+进攻甲苯各不同位置的选择性也很好,几乎不生成间位异构产物。例如甲苯的卤化和C-酰化就接近这种情况,说明分子态氯(Cl_2)和—$COCH_3$是很弱的亲电质点。

反应条件如温度、催化剂和介质对产物生成有影响。温度升高可以使不可逆的磺化和C-烷化转变为可逆反应。温度的变化对不可逆亲电取代的异构产物比例也有影响。例如硝基苯的再硝化反应,升高硝化温度,主产物间二硝基苯的生成比例将下降。

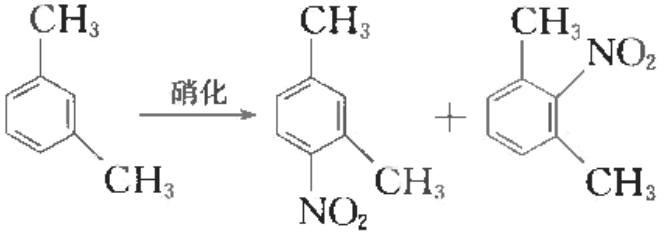
催化剂可以改变亲电试剂的极性效应或空间效应。例如甲苯用混酸硝化时,加入一定量磷酸,可以提高对位异构体的收率,即对位产物组成由36%提高到40%。这可能是磷酸与—NO_2构成的络合物作为进攻质点,体积增大,使邻位异构产物减少,对位体

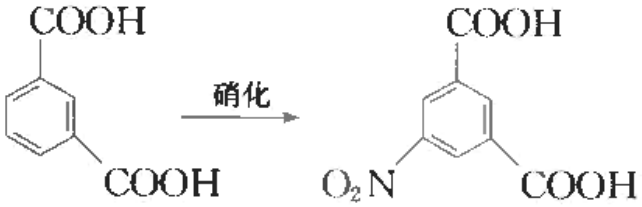
亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

增加。催化剂也可以改变反应历程，如蒽醌的磺化有 Hg 盐时，磺基进入 α 位，无 Hg 盐进入 β 位。

介质主要是酸度的影响，例如，乙酰苯胺的硝化，用乙酸酐比用硫酸作介质能得到更多的邻位异构产物。

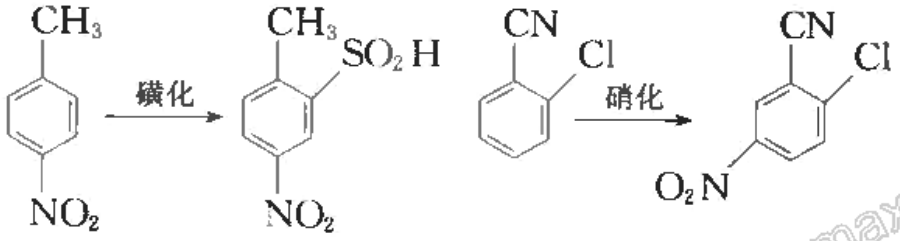
当苯环上已有两个取代基，引入第三个取代基时，新取代基进入环上位置主要取决于已有取代基的类型、定位能力的强弱和它们的相对位置。一般有两个取代基定位作用一致和不一致两种情况。





当两个取代基用于同一类型（都用于第一类或第二类定位基），并处于间位，其定位作用是一致的，新取代基很少进入两个处于间位的取代基之间。显然这是空间效应的结果，随着已有取代基或进攻质点体积的增大而更加明显。

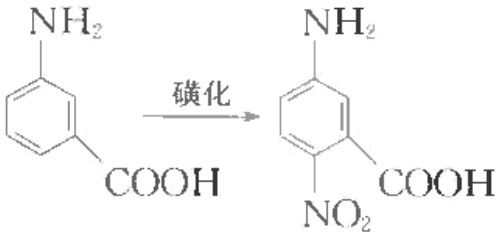
当两个取代基属于不同类型，并处于邻位或对位时，其定位作用也是一致的。例如：



如果两个已存取代基对新取代基的定位作用不一致，新取代

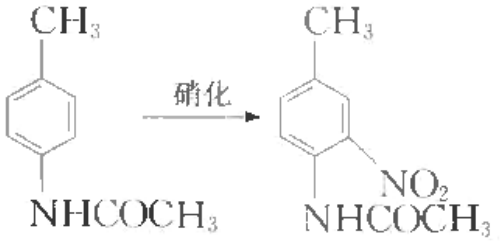
亚太浆纸论坛 www.maxyeah.com

基进入的位置将取决于已有取代基的相对定位能力。通常第一类取代基的定位能力比第二类强得多。



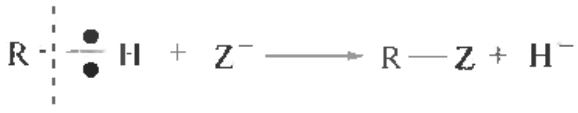
当两个取代基属于不同类型并处于间位，其定位作用就会不一致，这时新取代基主要进入第一类取代基的邻位或对位。例如：

当两个取代基属于同一类型并处于邻位或对位，则新取代基进入的位置取决于定位能力较强的取代基。例如：



2.2.4 亲核取代反应

亲核取代也可称为阴离子型取代反应，进攻试剂的性质和反应物分子中 C—H 键的断裂方式，可按如下反应通式表示：



反应既包括芳香族亲核取代也包括脂肪族的亲核取代，但应用较多的为脂肪族的亲核取代反应，芳香族的则主要应用于亲核置换反应。

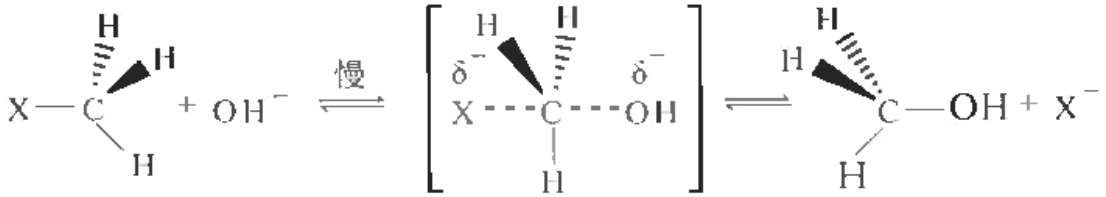
1. 脂肪族亲核取代反应历程

在饱和碳原子上的亲核取代反应，最典型的反应是卤代烷与多种亲核试剂发生的亲核取代，常以 S_N 表示，其反应历程有 S_{N1}

亚太浆纸论坛 www.paxyeah.com

和 S_{N2} 两种形式。

(1)双分子历程(S_{N2})。S_{N2} 表示双分子亲核取代。这个历程中旧的化学键断裂和新的化学键形成是同时的,有中间产物生成,反应同步进行。以伯卤代烷反应为例:



亲核试剂的进攻从背面与离去基成 180°的位置接近作用物,先与碳原子形成较弱的键,同时离去基与碳原子的连接减弱,两者与碳原子成一条直线,而碳原子其他三个键则处于同一平面内,表明过渡态形成。这一过程进行较慢,是反应的控制步骤。当反应由过渡态转化成产物时。碳原子上另外三个键由平面向另一边翻转,所得产物的构型与原作用物的相反。因为在控制反应速度一步是两种作用物分子参加,所以叫双分子亲核取代。在反应中发生了分子的构型逆转,过去把它称为"瓦尔登转化"。在反应中,凡发生构型逆转的作为 S_{N2} 型反应的重要标志。

(2)单分子历程(S_{N1})。S_{N1} 表示单分子亲核取代。在这个反应历程中分两步进行取代反应。第一步是离去基与中心碳原子之间的键发生异裂,生成一个不稳定的碳正离子,是一个慢步骤;第二步是这个高能量的碳正离子中间体,迅速与亲核试剂结合构成新键。

$$R—X \overset{慢}{\rightleftharpoons} R^+ + X^-$$

$$R^+ + Nu^- \overset{快}{\rightleftharpoons} R—Nu$$

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

整个反应速度取决于第一步的慢过程。由于该步骤中只有一个作用物分子参加，所以叫做单分子亲核取代。这里，烷基正离子稳定性越大，作用物(R—X)按单分子历程进行反应的倾向越大。该反应历程之所以是单分子的，一是由于烷基在α-碳原子上积累，无论从电子效应还是空间效应，都给亲核试剂的进攻造成一定困难，使按S_{N2}历程的反应速度降低；二是由于α-碳原子上电子云密度增大，卤原子就较容易成为负离子而离去，生成的烷基正离子由于超共轭效应存在，有较大的稳定性，这些因素都促使叔卤烷的水解反应按S_{N1}历程进行。

影响亲核取代反应历程和速度的因素，主要是作用物的结构、亲核试剂、离去基团和溶剂的性质等，并且它们之间是相互联系的。

作用物结构对S_{N1}和S_{N2}反应进度的影响有电子效应和空间效应两种因素。例如卤代烷的水解反应，如果按S_{N2}历程进行，则：

伯卤烷＞仲卤烷＞叔卤烷

其相对反应速率从伯烷基作用物到叔烷基作用物大约减小10^3倍。而按单分子历程进化，则：

叔卤烷＞仲卤烷＞伯卤烷

其相对反应速度大约相差10^6倍。甲基和伯烷基作用物是按S_{N1}历程进行反应，叔烷基作用物按S_{N1}历程进行反应；仲烷基作用物则介于S_{N1}和S_{N2}的边界状态。可用图2-1表示。

在作用物分子中，被进攻的碳原子上有其他给电性基团。如α-氯醚、3-氯丙烯等。由于取代基的$p-p$共轭或$p-\pi$共轭效应，使生成的碳正离子稳定，它们的反应速度比没有取代基的大上千倍，甚至上万倍，其反应按S_{N1}历程进行。

亚太浆纸论坛www.nbweigh.com

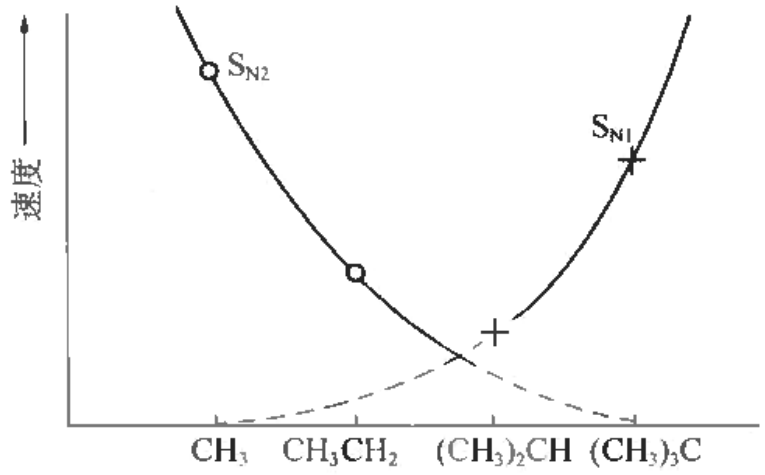


图 2-1　卤代烷烷基对水解速度的影响

在被进攻的碳原子上有吸电性取代基，如 α—卤代羰基化合物、α—卤代氰基化合物等。由于取代基的吸电子作用，使被进攻的碳原子部分正电荷增加，有利于 S_{N2} 反应。同时，在形成过渡态时，取代基的 π—电子云也可与正在形成键和正在断裂键的电子云交盖，使过渡状态能量降低，使 S_{N2} 反应速度增加。

总之在作用物分子中，被进攻的碳原子上有给电性取代基，有利于 S_{N1} 反应，分子中有吸电性取代基，则有利于 S_{N2} 反应。

不论在 S_{N1} 或 S_{N2} 的反应中，被取代的基团 X 均是带着原来共有的一对电子离去，所以 X 接受电子的能力越强越易离去，也越有利于亲核取代反应的进行。一般说来，其被取代的难易次序为：

$$RSO_3— > I— > Br— > Cl— > RCOO— > HO— > H_2N—$$

在 S_{N1} 反应中，亲核试剂的性质对反应速度没有影响，因为亲核试剂不参与整个反应过程的速度控制步骤。在 S_{N2} 的反应中，亲核试剂参与了过渡态的形成，所以亲核能力的变化对取代反应速度有明显影响。绝大多数试剂的亲核能力与其碱性的强弱是一致的。下列亲核试剂活泼次序为：

$$C_2H_5O^- > OH^- > PhO^- > CH_3CH_2^- > H_2O$$

在同族元素的试剂中，由于原子序数越大，越容易极化，所以

亚太浆纸论坛 www.apxyeah.com

给电子倾向也越大，亲核性是按电负性的下降而提高的。例如：

$$I^- > Br^- > Cl^- > F^- \text{ 和 } PhS^- > PhO^-$$

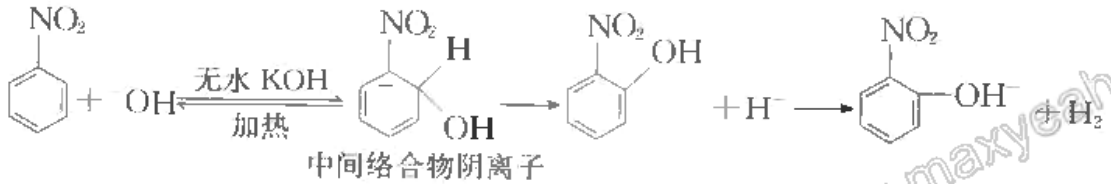
溶剂的极性对亲核取代反应机理和反应速度都有很大影响。绝大部分 S_{N1} 反应的第一步是一个中性化合物离解为两个带有电荷的离子，因此极性溶剂有利于反应进行。并且溶剂极性越大，越使反应速度加快。S_{N2} 的反应，由于溶剂与亲核试剂可以形成氢键使亲核试剂活泼性减弱，在反应中试剂与反应物形成过渡态，首先得消耗一部分能量破坏生成的氢键。所以反应在不形成氢键的溶剂中进行有利，反应速度快。总之，S_{N1} 反应在质子性溶剂中进行有利；而 S_{N2} 反应在非质子性溶剂中进行有利。

脂肪族亲核取代反应广泛用于碳杂新键和碳-碳新键的形成。例如用于醇、醚和酯类的合成，即卤代烃发生溶解，形成碳-氧新键，例如用水为溶剂生成醇，用醇为溶剂生成醚，用羧酸为溶剂则生成酯。又如用于硫醇、硫醚的合成形成碳-硫新键。用于卤代烃的氨解形成碳-氮新键，这是合成烷胺类的重要方法。对碳负离子来说，使分子中引入烃基，用于合成腈类和炔烃；如果碳负离子为烯醇负离子，进行亲核取代反应是合成酮、羧酸、羧酸酯和腈等化合物的重要合成方法。

2. 芳香族环上氢的亲核取代反应

在该类反应中，亲核试剂优先进攻芳环上电子云密度最低的位置，所以在反应的难易定位规律方面都与芳香族亲电取代反应相反。

以硝基苯的羟基化为例，这类亲核取代反应历程简单表示如下：



例如加入适量的温和氧化剂（包括空气），常有利于反应的进

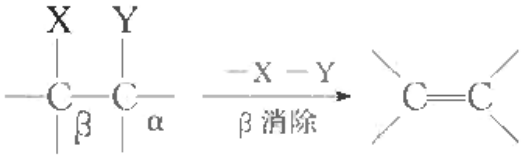
亚太浆纸论坛 www.maxyeah.com

行。氧化剂的作用在于帮助氢阴离子脱落，并使它转变为稳定的氢分子或水分子。上述历程可以解释反应的难易和取代基的定位作用。吸电性的硝基使邻位和对位的电子云密度下降得比间位更多，亲核试剂较易进攻这个位置，发生已有取代基的亲核置换。

2.2.5 消除反应

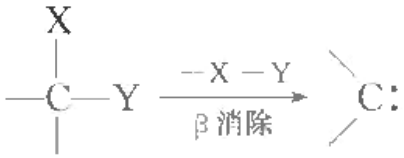
消除反应是指有机物分子中同时除去两个原子（或基团），形成一个新分子，通常是不饱和程度增加的反应。由于被除去的两个原子（或基团）的位置不同，消除反应主要分两种，即β消除和α消除。

β消除是生成烯（或炔）烃化合物的反应，即在相邻的两个碳原子上除去两个基团。



β消除不仅形成碳-碳双键，也可形成碳-氧双键、碳-硫双键和碳-氮双键等。

α消除是生成卡宾（Carbene）的反应即在同一个碳原子上除去两个基团，也称1,1消除。



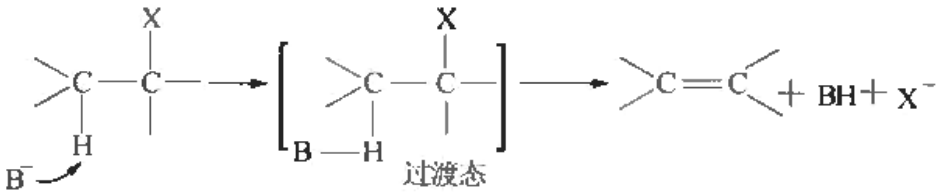
1.β消除反应

β消除反应的历程，可分双分子历程（E_2）和单分子历程（E_1）。

双分子消除反应通常在强碱性试剂存在下发生。当亲核性的碱性试剂B接近β氢时，在B和H间形成微弱键的同时，原有C—H键、C—X键减弱而形成过渡态。而后发生C—B键和C—X

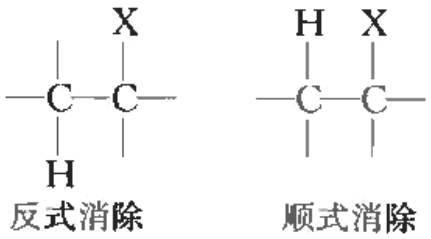
亚太浆纸论坛www.paxyun.com

键同时断裂构成烯键。



E_2 历程和 S_{N2} 历程很相似。不同的是 E_2 历程中碱性试剂进攻 β 氢原子；而在 S_{N2} 历程中反应发生在 α 碳原子上。所以在不饱和碳原子上的亲核取代常伴有消除反应发生。

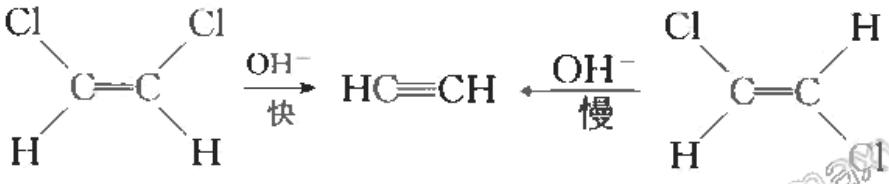
按 E_2 历程进行反应，离去基团的空间排布在理论上有两种，即反式消除和顺式消除。



对于烷基化合物，σ 键可以自由旋转，很难确定按哪种方式进行。

但烯烃衍生物和脂环化合物中，双键和环上的单键自由旋转受到阻碍，就以一种消除方式为主。如 1,2-二氯乙烯与碱作用生成氯乙炔的反应。

离去基处于反式位置的异构体比离去基处于顺式位置的易于消除，所以顺式二氯乙烯的反应速度比反式二氯乙烯快 20 倍。



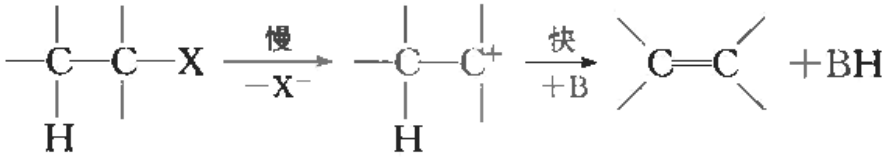
脂环化合物在进行消除反应时，被消除的两个原子（或基团）

亚太浆纸论坛www.maoyeah.com

处于反式位置易于消除，并且被消除的原子和它们相连的碳原子在同一平面上，反应最易进行。

单分子消除反应历程分两步进行，第一步是离去基解离而形成碳正离子。这步速度较慢是反应的控制步骤。第二步消除 β 质子形成烯烃。

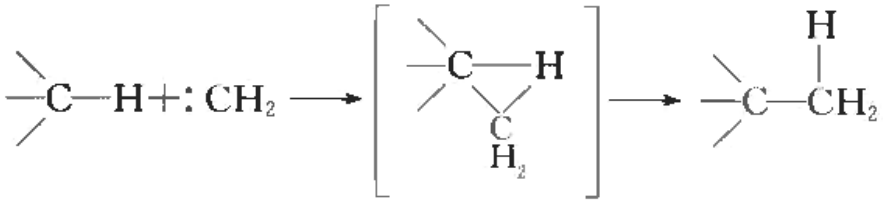
当形成碳正离子比较稳定时，反应优先按 E_1 历程进行。



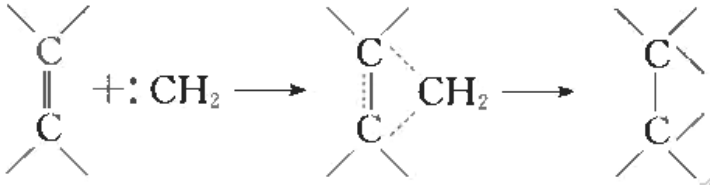
E_1 和 S_{N1} 反应常同时发生，两者比值常根据溶剂的极性和温度不同而异。高极性溶剂有利于质子从碳正离子中离去。有利于 E_1 历程的反应。

2. α 消除反应

α 消除反应是在相同的碳原子上消除两个原子（或基因），形成高度活泼的缺电性质点（卡宾）的反应。卡宾具有特殊的价键状态和化学结构，可以发生多种化学反应。卡宾能与多种单键发生插入反应。

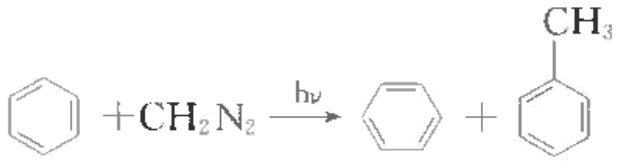


卡宾能与碳-碳双键进行亲电加成反应。



亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

卡宾与芳香族化合物也能发生加成反应，生成环扩大产物，用于合成环烯。



3. 消除反应影响因素

在同样反应条件下，消除反应和亲核取代反应是同时发生的。反应物分子的空间效应、反应物分子的吸电子效应、离去基团的吸电性质对消除反应有利。

被消除原子所连的碳原子上有支链时，如果按双分子反应，在 S_{N2} 历程反应中亲核试剂进攻 β 碳原子，而在 E_2 历程反应中进攻 β 氢原子，支链的空间效应对 S_{N2} 不利，而对 E_2 有利；如果按单分子反应，无论是 S_{N1} 或 E_1 的历程，在反应速度决定步骤中形成同样的碳正离子，只是第二步不同，若连有较多的烷基按 E_1 消除 β 氢原子后，形成双键可减少分子张力，使分子稳定；按 S_{N1} 取代碳正离子与亲核试剂结合，键角被压缩（由 120°减至 109.5°），反而张力增加。可见无论按双分子或按单分子反应都对消除反应有利。

分子中在 β 碳原子上的吸电性基团（X、CN、NO_2）增加了 β 氢原子的活性，使 E_2 消除反应加速。

离去基因吸电子能力增加，使 β 氢原子的电子云密度下降，有利于双分子 E_2 消除反应，离去基团对在 E_1 历程反应无明显影响。

影响消除反应的因素主要是试剂碱性、介质极性以及反应的温度。碱性即是对质子的亲和力，因此试剂碱性增大按 E_2 进行反应更容易。例如，伯仲卤代烷的水解，为了提高醇的收率避免消除反应，不用苛性碱而用乙酸钠作试剂。因为 CH_3COO^- 的碱性比 OH^- 的弱得多，反应按 S_{N2} 历程进行。在消除和取代之间，强碱有利于消除不利于取代。而高浓度的强碱在非离子化溶剂中，有利于双分子历程，而且对 E_2 比对 S_{N2} 更有利。碱的浓度低或没有碱

亚太浆纸论坛www.paxy.com

存在时，在离子化溶剂中，有利于单分子历程，而且对 S_{N1} 比对 E_1 更为有利。

溶剂的极性对反应影响与亲核取代很相似。增加溶剂极性，提高单分子反应的解离中间物的速率，而对 E_1 和 S_{N1} 产物的比量影响较小。按双分子反应，在极性小的溶剂中对于形成 E_2 的过渡态条件有利，有利于烯烃生成。

提高反应温度，无论是对单分子还是对双分子历程都有利于消除反应的进行。

2.2.6 游离基反应

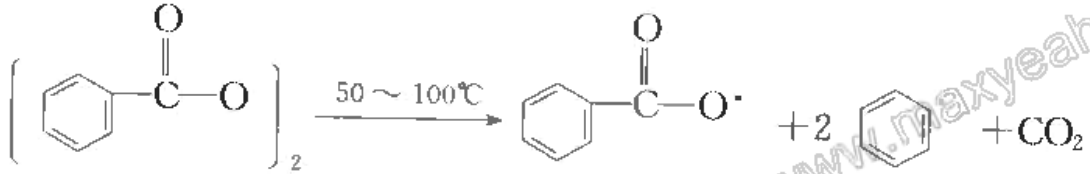
游离基反应又称自由基反应，它一经引发，通常都能很快进行下去，是快速连锁反应；但反应也会受到某些物质的抑制，这些物质能非常快地与游离基结合，使反应终止。为了使游离基反应能够顺利发生，必须先产生一定数量的游离基。常用的方法有：热离解法、光离解法和电子转移法。

1. 热离解法

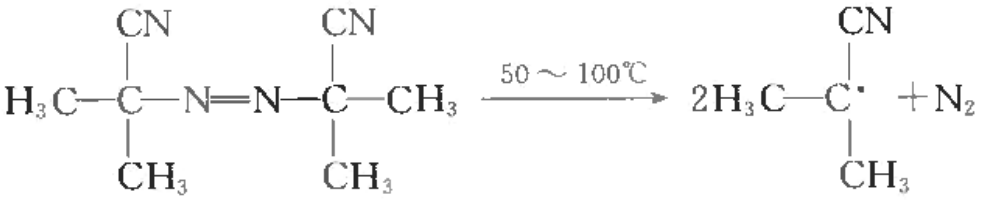
化合物受热到一定温度发生热离解，产生游离基。不同化合物的热离解所需温度不同。例如，氯分子的热离解在 100℃以上可具有一定的速度；烃、醇、醚、醛和酮受热到 800～1000℃时离解；金属有机化合物所需温度低些，四甲基铅蒸汽通过灼热至 600℃的石英管，可离解成甲基游离基。

$$Cl_2 \xrightarrow[\triangle]{100℃以上} 2Cl\cdot \qquad (CH_3)_4Pb \xrightarrow{600℃以上} Pb+4CH_3\cdot$$

含有弱键的化合物裂解所需温度低些，例如含有 O—O 键的过氧化二苯甲酰及偶氮双异丁腈都是常用的引发剂。



亚太浆纸论坛www.maxyeah.com



2. 光离解法

分子受到光的照射而被活化，活化分子具有较高的能量，它们可以满足化学键均裂所需要的能量。例如，卤素分子用光照射生成它们的原子，光离解可在任何温度下进行，并且能通过调节光的照射强度控制生成游离基的速度。

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot \qquad Br_2 \xrightarrow{h\nu} 2Br\cdot$$

3. 电子转移法

重金属离子具有得失电子的性能常被用于催化某些过氧化物的分解。例如，亚铁离子将一个电子转移给过氧化氢使它生成一个羟基游离基及一个更稳定的羟基负离子。三价的钴离子可以从过氧化叔丁醇中获取一个电子，使过氧化叔丁醇转变成一个过氧游离基及一个质子。

$$Fe^{2+} + HO{-}OH \longrightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + OH^-$$

$$CO^{3+} + HO{-}OC(CH_3)_3 \longrightarrow CO^{2+} + H^+ + (H_3C)_3CO{-}O\cdot$$

游离基反应属于连锁反应，其反应历程包括三个阶段，即链的引发、链的传递和链的终止。游离基反应在精细有机合成中有广泛的应用。

2.2.7 加成反应

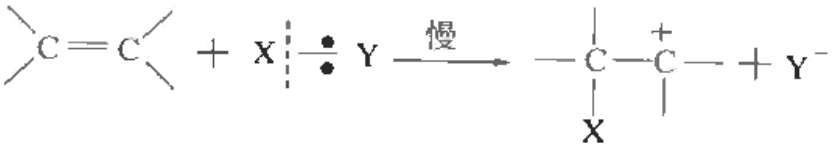
加成反应分三种类型，即亲电加成、亲核加成和游离基加成。

1. 亲电加成

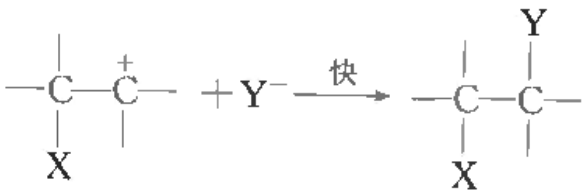
亲电加成一般发生在碳-碳双键上，因为烯烃、炔烃分子中的π-电子只有较大的活动性，表现出亲核性，所以它们容易与多种

亚太浆纸论坛www.lhpyvean.com

亲电试剂发生亲电加成反应。常用的亲电试剂有：强酸（例如硫酸、氢卤酸）、Lewis 酸（例如 $FeCl_3$、$AlCl_3$、$HgCl_2$）、卤素、次卤酸、卤代烷、卡宾、醇、羧酸和酰胺等。其反应历程分两步进行：首先生成碳正离子中间产物，它是速率控制步骤。



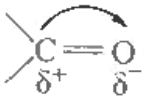
然后是：



烯烃的结构不同，对反应速度的影响也完全与上述亲电分步加成历程一致。当碳-碳双键上连有给电性取代基时，由于增加了碳-碳双键上的电子云密度可使碳正离子稳定，因而加快了反应速度。当连有吸电性取代基时，由于降低了碳-碳双键上的电子云密度，降低了碳正离子的稳定性，因而减慢了反应速度。

2. 亲核加成

亲核加成中最重要的是碳氧双键（碳基）的亲核加成。在碳氧双键中氧原子的电负性比碳原子高得多，因此氧原子带有部分负电荷，而碳原子则带有部分正电荷。



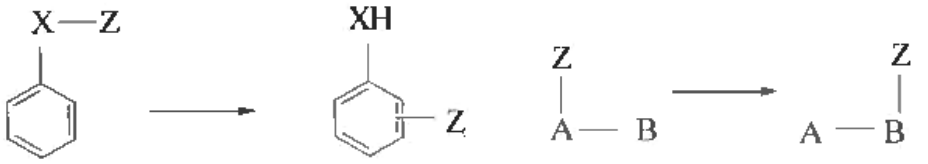
碳氧双键在进行加成反应时，带负电荷的氧总是要比带正电荷的碳原子稳定得多，因此在碱性催化剂存在下，总是带正电荷的碳原子与亲核试剂发生反应，即碳氧双键易于发生亲核加成反应。

2.2.8 重排反应

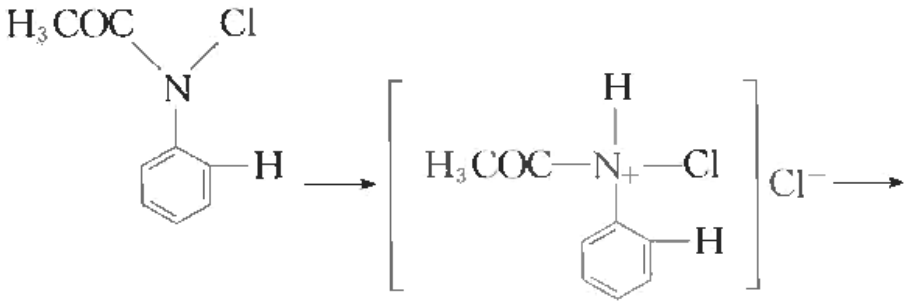
重排反应是指在试剂作用下或其他因素影响下，有机物分子

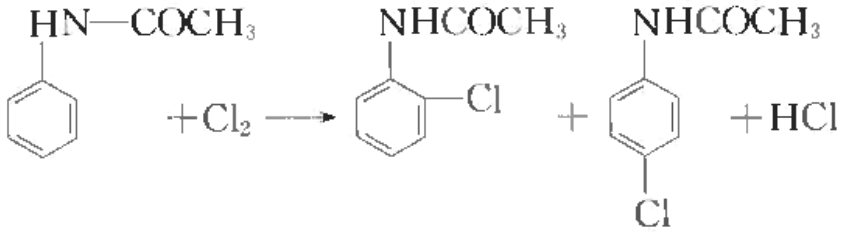
亚太浆纸论坛 www.maxyeah.com

中发生某些基团转移，形成另一种化合物的反应。大致过程如下：



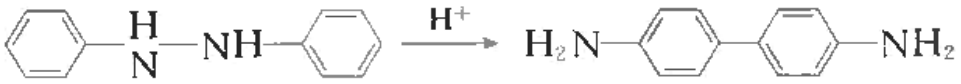
重排反应主要有分子间重排和分子内重排。分子间重排反应过程中能够获得分裂出来的迁移基(Z)。例如，在盐酸催化下N-氯乙酰苯胺的重排反应：





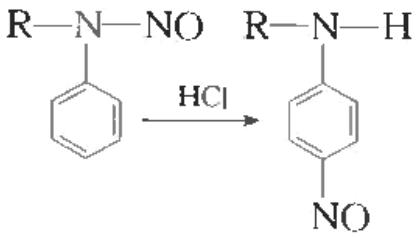
首先通过置换生成氯分子，而后氯分子与乙酰苯胺发生亲电取代。

分子内重排有联苯胺重排、N-取代苯胺重排 、羟基迁移等。如在酸的作用下，氢化偶氮苯转化成联苯胺的反应为联苯胺重排。

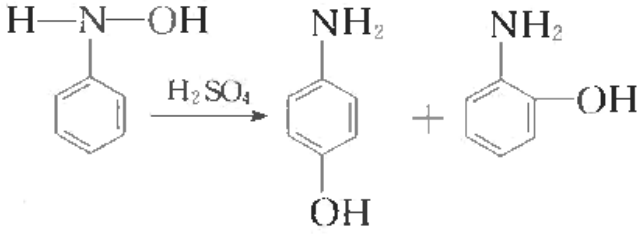


N-取代苯胺在酸性条件下迁移基从氮原子迁移到环的邻位或对位上。例如亚硝基的迁移，它是亲电性的重排反应。仲芳胺的N-亚硝基衍生物用盐酸处理时发生重排，主要生成对位异构产物。

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com



如用稀硫酸作用于苯基羟胺，生成了氨基酚，发生 OH^- 的迁移。迁移基团作为亲核性质点带着它原先与支链相结合的电子对，从支链迁移至芳环上。



2.2.9 聚合反应

聚合反应用于制备高分子化合物。高分子化合物是相对分子质量极大的一类化合物，一般相对分子质量大于 1000。使用最早最广泛的是塑料、橡胶及化纤制品。新一代聚合材料的研究成功使它的应用范围更加广泛。随着科学技术的发展，特种高分子材料迅速发展。功能高分子是此范畴中的一个重要部分。例如，高度选择能力的化学反应性，薄膜的选择透气性、透液性和透离子性，催化性，相转移性，光敏性，光致变色性，光导性，导电性，磁性，生物活性，黏合性，凝聚性等。功能高分子涉及范围广泛、品种繁多。按其功能性及用途分类主要有：①高分子试剂；②高分子催化剂；③反应性低聚物；④生物医用高分子；⑤仿生高分子；⑥具有物理光、电性能的功能高分子等。

功能高分子与聚合物的分类相似，按主链结构不同分为四种。

(1)碳链聚合物。大分子的主链完全由碳原子组成，取代基可以是其他原子。绝大多数烯烃类聚合物即属此类，例如，聚乙烯、

亚太浆纸论坛 www.apppaper.com

聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙烯醇等。

(2)杂链聚合物。大分子主链上除有碳原子外还有氧、氮、硫等杂原子的聚合物。例如聚甲醛、尼龙6等。

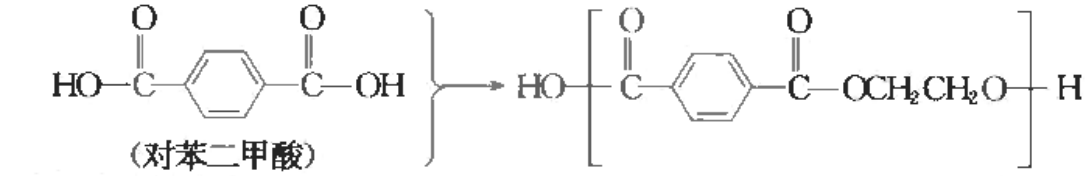
(3)元素有机聚合物。大分子主链中没有碳原子,而是由硅、氧、硼、氮、硫等原子组成,侧基可以是含氢的有机基团。例如有机硅树脂、有机硼化物等。

(4)无机高分子。大分子的主链及侧链均无碳原子,有时将其归入元素高分子。例如聚氯化磷氰等。

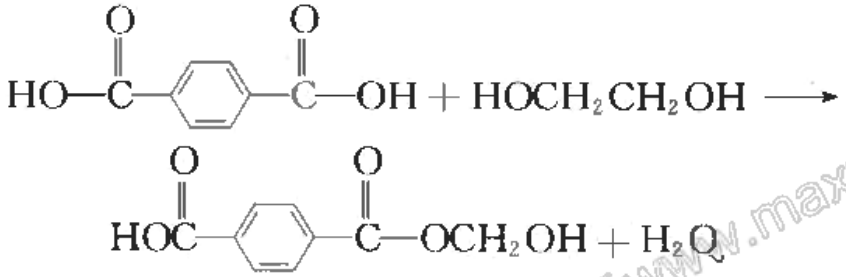
功能高分子主要是通过缩合聚合、加成聚合两种反应将单体转变为聚合物。

2.2.9.1 缩合聚合

缩合聚合简称缩聚,也称逐步聚合。具有两个以上活性官能团的低分子物质通过分子间的缩合,形成高分子化合物的反应称为缩聚反应。由于生成高分子化合物时反应是一步一步进行的,因此也称为逐步聚合反应。一般在反应中有小分子物质伴生(H_2O、HCl、ROH等)。例如,涤纶树脂是对苯二甲酸和乙二醇之间反应脱去H_2O,生成的聚对苯二甲酸乙二醇酯。



缩聚反应首先是两个单体之间发生缩合反应。



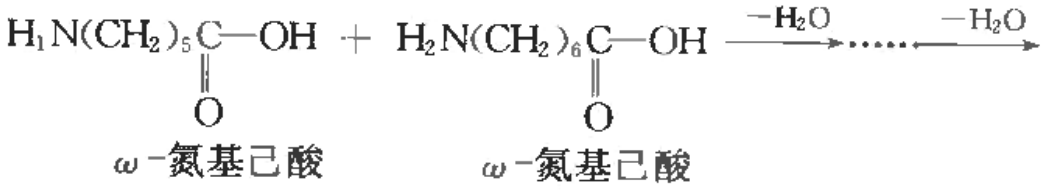
亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

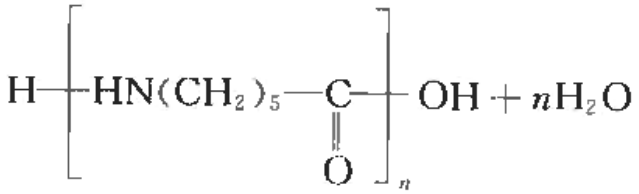
初次缩合后分子两端仍有两个—OH可以继续进行反应，它与第三、第四……单体发生缩合反应，这样逐步进行下去即得到产物。只有单体分子中均含有两个以上活性官能团时，才可经缩聚反应生成高分子化合物。当官能团数多于2时，根据原料的配比和反应进行的程度，可以得到支链或交联成网的高聚物。

缩合聚合反应按照原料单体的种类和数目不同可以分为均缩聚、异缩聚（也称杂缩聚）和共缩聚三类。

1. 均缩聚

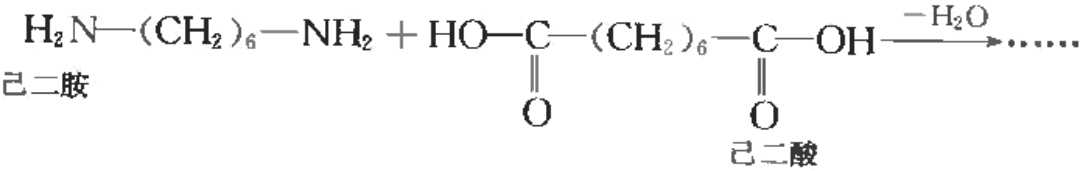
均缩聚是同一种单体分子之间进行的缩聚反应，例如：

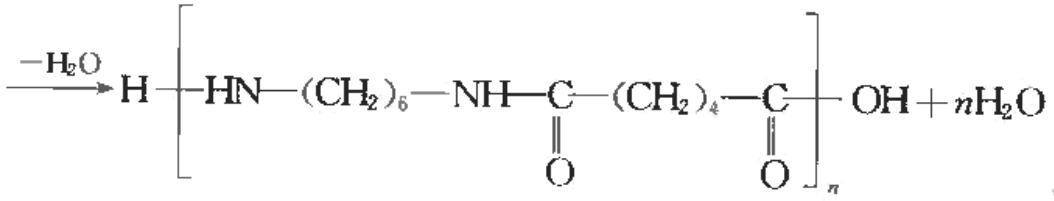




2. 异缩聚

异缩聚是两种不同单体分子之间进行的缩聚反应。例如：





尼龙66

3. 共缩聚

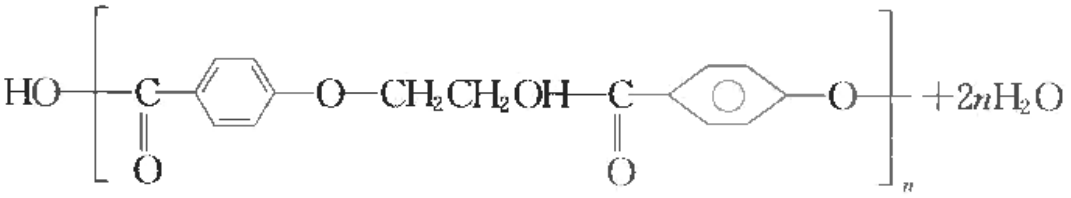
两种以上含双官能团的单体缩聚，或两种单体但含有三种不

亚太浆纸论坛 www.maxyeah.com

同官能团间进行的缩聚，生成混合链节的高分子化合物。例如：



对羟基苯甲酸　　乙二醇



缩合聚合反应按产物的几何结构不同可以分为线型缩聚、网状缩聚或体型缩聚。线型缩聚生成的是线型高分子如涤纶和尼龙。体型缩聚生成分子链间交联成网状或空间三维方向都交联(称为体型)的高分子化合物。例如，酚醛树脂、醇酸聚酯树脂等。

由原料单体借缩聚方法形成高聚物的反应可以分为链的开始(引发)、链的增长和链的终止三个阶段，但与一般游离基反应历程不同。

1. 链的开始

链的开始阶段仅有部分原料单体分子之间的相互作用。

$$a—A—a+b—B—b \rightleftharpoons a—AB—b+ab$$

2. 链的增长

链的增长可以通过上述缩合物与原料单体间逐步作用而实现，它是一个连串的可逆平衡过程。

$$a—AB—b+a—A—a \rightleftharpoons a\text{-}[AB]\text{-}A—a+ab$$

$$a\text{-}[AB]\text{-}A—a+b—B—b \rightleftharpoons a\text{-}[AB]_2b+ab$$

……

$$a\text{-}[AB]_nb+a—A—a \rightleftharpoons a\text{-}[AB]_nA—a+ab$$

$$a\text{-}[AB]_nA—a+b—B—b \rightleftharpoons a\text{-}[AB]_{n+1}b+ab$$

理论上缩聚反应可逐步进行到官能团几乎消耗完毕，达成无限大的高分子为止。但实际上缩聚反应产物的相对分子质量只有

亚太浆纸论坛 www.chinaxyeah.com

1万～2万，远远低于加聚物的相对分子质量。这是因为发生了链的终止反应。

3. 链的终止

造成链终止的原因有物理因素和化学因素。物理因素是反应体系中官能团浓度降低和介质的黏度增长使彼此间碰撞机会减少，生成的小分子伴生物也难以排除，所以抑制了链的增长。化学因素是原料非等当量比及单体官能团在缩聚过程中发生变化而使缩聚反应无法继续增长。

影响缩聚反应的因素有单体结构与配比、催化剂、杂质、反应温度和压力。若参加缩聚反应的单体含有两个官能团时，仅生成线型高分子。若其中有一种单体含有两个以上的官能团时，则可形成支化或网状的高分子。当两种单体发生缩聚反应时，应严格按等当量加料，这样生成的聚合物相对分子质量大，否则相对分子质量将变小。有时为了制得某一相对分子质量的高分子产物，在反应物中加入某些单官能团的化合物（例如苯甲酸、乙酸），它可以封闭大分子链的端基使之不能进一步反应。这些单官能团的物质称为“端基封闭剂”，一般加入量不超过单体质量的1%。

缩聚反应中常常加入一定量催化剂来加快达到缩聚平衡的速度以及调节缩聚产物的结构和性能。例如，在酚醛树脂的生产中可用酸或碱作催化剂。涤纶树脂生产中可用 $Zn(CH_3COO)_2$、$Mn(CH_3COO)_2$、$CO(CH_3COO)_2$、Sb_2O_3 等作催化剂。

有些杂质如醇、苯甲酸、苯酚、水等的存在会使大分子的端基被封闭或使已生成的大分子水解、酵解，从而妨碍了高相对分子质量缩聚物的生成。

提高反应温度可使反应速度加快，同时也有利于小分子的物质蒸出，使平衡向生成高分子的方向移动。但反应温度并非越高越好，因为高温下可引起大分子链的降解或失去端基，或由于某一单体蒸发而破坏了单体的等当量比，从而使聚合物的相对分子质

亚太浆纸论坛 www.apppweb.com

量降低。

压力降低有利于排除低分子副产物，从而减少逆反应，有利于平衡向生成高分子方向移动，因此缩聚反应后期多在真空条件下进行。

2.2.9.2 加聚反应

不饱和烯烃类单体经加成聚合而形成高分子的反应称为加聚反应，也称均聚。例如：

$$n\mathrm{CH_2{=}CH} \longrightarrow \left[\mathrm{CH_2{-}CH}\right]_n$$
$$\qquad\quad | \qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\quad \mathrm{X} \qquad\qquad\quad \mathrm{X}$$

X 表示 H、Cl、CN、苯环及杂环等。

加聚反应速度快、产物相对分子质量大，聚合物链节组成与单体组成相同。通过加聚反应可制得一系列重要高分子物质，例如聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚丙酰胺、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯等。

加聚反应按加聚物料种类分为均聚和共聚，由一种单体进行的加聚反应称为均聚。例如聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等。由两种以上单体进行的加聚反应称为共聚。例如，丁二烯和苯乙烯通过共聚而生成丁苯橡胶。

加聚反应按反应历程分为自由基加聚反应和离子型加聚反应。引起反应的活化中心是自由基(游离基)，这时的聚合反应称为自由基聚合反应。引起反应的活化中心是正、负离子，这时的聚合反应称为离子型聚合反应。

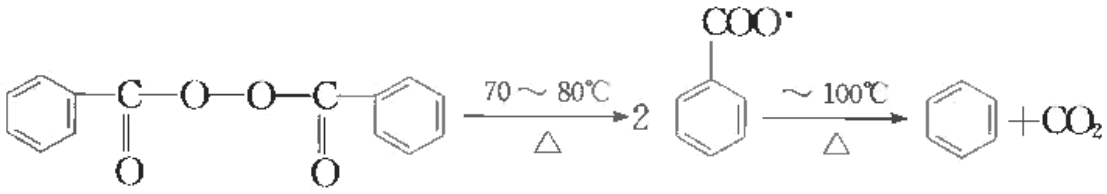
$$\vdots$$
$$\mathrm{R{:}{-}Z} \longrightarrow \mathrm{R^{\cdot} + Z^{\cdot}} \qquad \mathrm{R^{\cdot}}\text{ 为自由基}$$
$$\vdots$$
$$\mathrm{B{:}:Z} \longrightarrow \mathrm{B^{+} + Z^{-}} \qquad \mathrm{B^{+}}\text{ 为正离子}$$
$$\mathrm{A{:}:Z} \longrightarrow \mathrm{A^{-} + Z^{+}} \qquad \mathrm{A^{-}}\text{ 为负离子}$$

亚太浆纸论坛 www.maxyeah.com

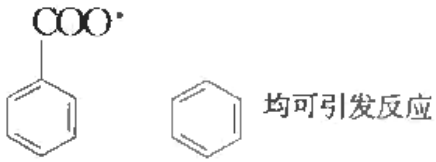
1. 自由基加聚反应

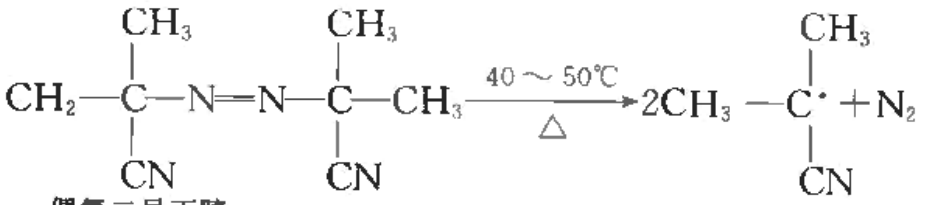
自由基加聚反应过程可分为链的引发、链的增长、链的转移和链的终止四个阶段。

(1)链的引发，可以借助光照、加热、辐射实现。但工业上以加入引发剂最为方便和易于控制。使用较普遍的引发剂有过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈，例如：



过氧化苯甲酰





偶氮二异丁腈

也可以使用氧化-还原引发体系，例如：

$$H_2O_2+Fe^{2+}\longrightarrow Fe^{3+}+OH^-+OH\cdot$$

氧化-还原引发体系适合于水溶性单体聚合，并可在常温下进行。

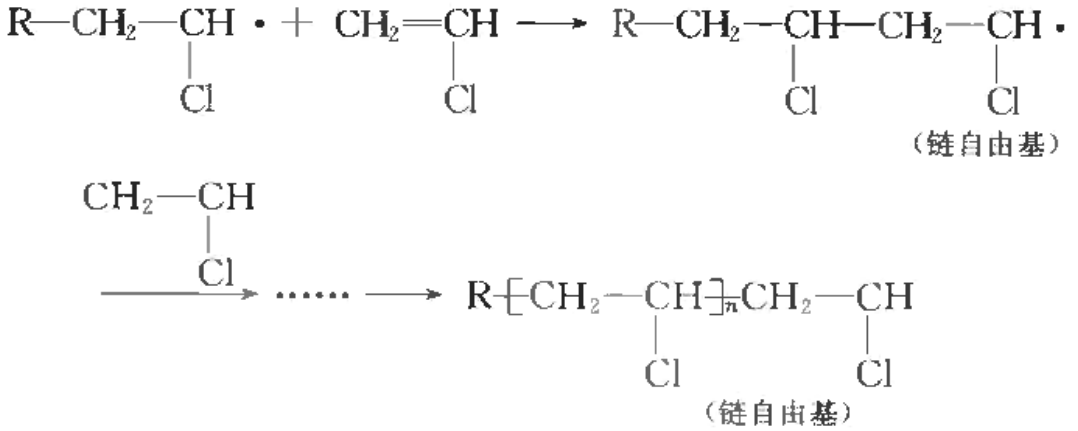
由引发剂分解产生的自由基称为初级自由基(以 R·表示)，当 R·作用于烯烃单体时，使其双键 π 电子云激发并分离成两个 p 电子，R·与其中一个 p 电子结合成 σ 键，而另一个 p 电子形成新的自由基，称为单体自由基。

由于引发剂分解所需的活化能较高，所以它是反应较慢的一步，也是决定反应速度的一步。

(2)链的增长，形成的自由基不断与单体分子起加成作用而形

亚太浆纸论坛 www.maxyeah.com

成大分子，它是聚合反应的主要阶段。例如：



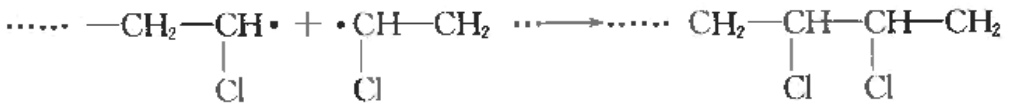
链增长反应的活化能比链引发反应的活化能要低，所以它的反应速度要快，反应很快即可完成。链的增长反应是多次重复进行的连锁反应，在反应中放出大量的聚合热。链的自由基的活性并不因链的增长而减弱，在反应终止前一直可激发单体分子，使之成为大分子，因此聚合物的分子量可以很高。链增长过程决定聚合物的分子量大小和高聚物的分子结构。

(3)链的转移，在链增长过程中，链的自由基可以与低分子(单体、引发剂、溶剂)或其他大分子作用，把活性转移给后者，自身成为中性高分子，这些反应均称为链的转移。活性转移可向单体、引发剂、溶剂和大分子转移。

链的转移实际上都是活性中心的转移，活性中心的总数并不减少。若新形成的自由基的活性不比原来的低，则链转移的结果仅影响聚合物相对分子质量大小，并不影响聚合反应速度，称为缓聚作用。若新形成的自由基活性比原来的低时，不仅影响聚合物相对分子质量的大小，还会减缓或完全阻止聚合反应的进行，称为阻聚作用。

(4)链的终止，链增长到一定程度时，自由基失去活性而使连锁反应终止，最后形成无活性的聚合物大分子。链终止方式主要是两个链游离基之间的双基终止，例如：

亚太浆纸论坛www.mcpweb.com



链终止反应活化能比链增长反应活化能要低，所以链终止反应较容易进行。但是在整个聚合反应过程中，在反应体系里单体的浓度较高而自由基的浓度较低，自由基与单体的接触机会较多，一旦生成自由基即与周围的单体起作用，自由基之间的接触则较少，所以不易发生链的终止。因此在聚合反应过程中，链增长反应是主要反应。

自由基加聚反应影响因素有反应温度、压力、单体浓度和引发剂浓度。

温度对聚合反应速度和聚合物相对分子质量均有很大影响。温度升高引发剂分解速度加快，使自由基增多，加快了引发过程；同时也使链增长和链终止反应速度加快，因此总的聚合反应速度加快。一般聚合反应温度每上升 10℃，总的反应速度常数增大 3～4 倍。但由于反应温度提高，自由基数目增加，使链终止反应加快。由于高分子在高温下的裂解作用使聚合物的相对分子质量下降。此外，温度的升高还会影响高聚物的结构和性能。

聚合反应是放热反应。反应温度高，反应速度加快，放出的热量若来不及移出，会使反应体系局部过热，严重时会引起反应器爆炸。一般聚合反应的温度不宜过高。

压力的变化对液相的聚合反应影响不大，但对气相聚合反应来说，随着反应压力的增高，聚合反应速度加快，聚合物的相对分子质量增大。

单体浓度增加，单体分子数目多，反应机会增大，聚合反应速度加快，还可以使高聚物的相对分子质量增大。

引发剂浓度增大使反应体系中产生的自由基数目增多，从而加速了聚合反应，但这时高聚物的相对分子质量变小。由于自由基浓度增大使它们相互之间作用的机会增加，这样容易发生链的

亚太浆纸论坛 www.paperweb.com

终止，从而使高聚物相对分子质量下降。

2. 离子型加聚反应

离子型加聚反应是合成高分子聚合物的重要方法之一。它是借助催化剂作用使单体活化成为带正电荷或负电荷的活性离子，然后按离子型反应机理进行的反应速度极快的连锁反应。根据活性离子的不同，又分为正离子型、负离子型和配位负离子型聚合反应三类。

例如，异丁烯、苯乙烯、乙烯基醚类，可使单体的双键上带有负电荷，是强给电子取代基的单体，能发生正离子聚合反应，活性中心是正离子。催化剂为广义的酸，如 BF_3、$AlCl_3$、$TiCl_3$、$SnCl_4$、$SbCl_5$ 等，并需要少量的 H_2O、ROH、HX 等含活泼氢的化合物为助催化剂。

丙烯腈、苯乙烯（苯环在此是吸电子的），是含有吸电子取代基后的单体，能发生负离子聚合反应，活性中心是负离子。催化剂为广义的碱，例如氨基钠（$NaNH_2$）、氨基钾（KNH_2）、碱金属及烷基金属化合物（RMe）等。

乙烯、丙烯、苯乙烯等 α-烯烃在一种典型的络合催化剂，例如在 $Al(C_2H_5)_3/TiCl_4$ 作用下，单体与催化剂配位络合，而聚合反应的链增长是在负离子上进行，所以称为配位负离子聚合。

2.2.9.3 共聚合反应

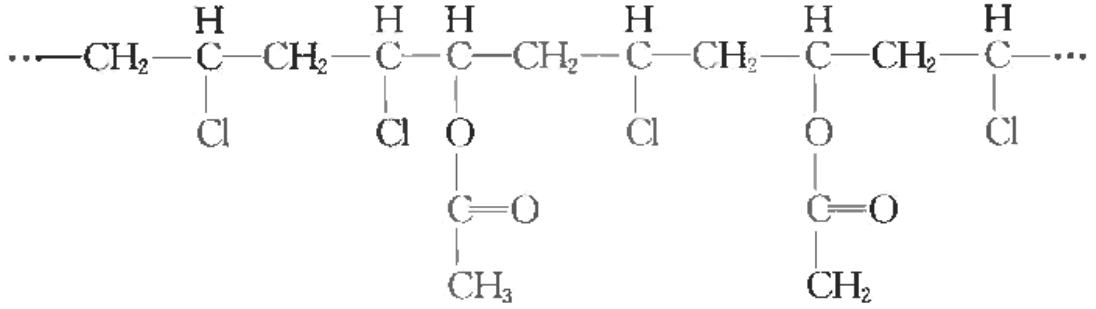
由一种单体聚合的反应为均聚反应，形成的产物为均聚物。使两种或两种以上单体进行的聚合反应称为共聚合反应。生成的产物称为共聚物。通过共聚可以引入各种具有极性或非极性侧链基团和双链节。根据各链节的性质、相对数量及排列方式而使共聚物的各种性能得以改善。共聚反应是改善聚合物性能和用途的一种重要途径，是功能高分子制备的主要反应，是造纸化学品聚合反应的主要形式。根据参与反应单体在聚合物中的排列方式分为无规共聚、交替共聚和接枝共聚。无规共聚中两种单体的排列顺

亚太浆纸论坛www.apppweb.com

序没有规律性，例如

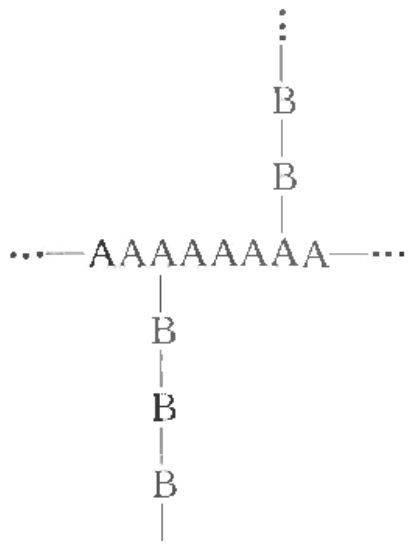
—ABBABAAABBBAA—

大多数二元共聚物属于此种情况。例如氯乙烯和醋酸乙烯酯的共聚物。



交替共聚是共聚物中两种单体交替地排列，形如—ABABABAB—。例如，等摩尔的苯乙烯和顺丁烯二酸酐共聚所得产物。

接枝共聚是共聚物中主链的一种单体组成，支链是另一种单体组成，如：



共聚反应历程可以按自由基历程，也可以按离子型历程进行。按自由基历程时也包括链的引发、链的增长、链的终止、链的转移等几步。

链的引发。引发剂——R·

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

$$R^{\cdot} + A \longrightarrow RA^{\cdot} \qquad R^{\cdot} + B \longrightarrow RB^{\cdot}$$

链的增长。

$$\cdots\!-\!A^{\cdot} + A \xrightarrow{k_{aa}} \cdots\!-\!AA^{\cdot} \qquad \cdots\!-\!A^{\cdot} + B \xrightarrow{k_{ab}} \cdots\!-\!AB^{\cdot}$$

$$\cdots\!-\!B^{\cdot} + A \xrightarrow{k_{ba}} \cdots\!-\!BA^{\cdot} \qquad \cdots\!-\!B^{\cdot} + B \xrightarrow{k_{bb}} \cdots\!-\!BB^{\cdot}$$

链的终止。

$$\cdots\!-\!A^{\cdot} + {}^{\cdot}A\!-\!\cdots \longrightarrow A_x$$

$$\cdots\!-\!B^{\cdot} + {}^{\cdot}B\!-\!\cdots \longrightarrow B_x$$

$$\cdots\!-\!A^{\cdot} + {}^{\cdot}B\!-\!\cdots \longrightarrow AB$$

在共聚反应中，单体在不同的共聚体中表现出不同的活性，或者说单体在共聚反应中表现出以不同的“竞争能力”进入共聚物中。单体的配料比与聚合物中单体组成比例并不一致，用同一种单体与不同的另一种单体进行共聚时，进入共聚体的组成比例也不一样。

单体竞争率是共聚反应中很重要的一个参数，其数值大小与单体结构，例如与单体的极性、取代基的电子效应和空间效应及与链自由基形成过渡态的可能性与稳定性等有关。同时也受到温度等条件的影响。

2.2.9.4 聚合方法

常用的聚合方法有本体聚合、悬浮聚合、溶液聚合和乳液聚合4种。

(1)本体聚合。单体本身在不加溶剂以及其他分散剂的条件下，由引发剂或直接由光热等作用下引发的聚合反应。组分简单，通常只含单体和少量引发剂，所以操作简便，产物纯净；缺点是聚合物热不易排除。工业上用自由基本体聚合生产的聚合物主要品种有聚甲基丙烯酸甲酯、高压聚乙烯和聚苯乙烯。

(2)悬浮聚合。通过强力搅拌并在分散剂的作用下，把单体分

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

散成无数的小液珠悬浮于水中，由油溶性引发剂引发而进行的聚合反应。通常是在大量的水介质中进行，散热容易，产物是0.05～2mm的小颗粒，容易洗涤、分离，产物纯度较高；缺点是产物容易粘壁，影响聚合釜传热和生产周期。悬浮聚合主要用于聚氯乙烯、聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的工业生产。

(3)溶液聚合。将单体和引发剂溶于适当溶剂中，在溶液状态下进行的聚合反应。优点是体系黏度低，传热、混合容易，温度易于控制；缺点是聚合度较低，产物常含少量溶剂，使用和回收溶剂需增加设备投资和生产成本。溶液聚合在工业上主要用于聚合物溶液直接使用的场合，如醋酸乙烯酯在甲醇中的溶液聚合，丙烯腈溶液聚合直接作纺丝液，丙烯酸酯溶液聚合液直接作涂料和胶粘剂等。

(4)乳液聚合。在乳化剂的作用下并借助于机械搅拌，使单体在水中分散成乳状液，由水溶性引发剂引发而进行的聚合反应。由于使用了乳化剂而具有特殊机理，单体在胶束中引发、聚合是在单体-聚合物乳胶粒中进行。其特点是速度快、产物分子量大、体系黏度低、易于散热；缺点是乳化剂等不易除净，影响产物性能，特别是电性能较差，在工业上乳液聚合主要用于合成橡胶的生产，如丁苯橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶的生产。

自由基聚合可选用其中之一进行：离子型或配位聚合，一般采用溶液聚合，例如乙烯、丙烯采用钛催化剂聚合，由于催化剂与聚合物均不溶于溶剂，常称淤浆聚合；缩聚反应一般在本体或溶液中进行，分别称为本体(熔融)缩聚和溶液缩聚，在两相界面上的缩聚称为界面缩聚。

在聚合温度和压力下为气态或固态的单体也能聚合，分别称为气相聚合和固相聚合。气相、固相和熔融聚合均可归于本体聚合范畴。

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

2.3 造纸化学品合成的单元反应

2.3.1 聚丙烯酰胺介绍

聚丙烯酰胺(Polyacrylamide)简称 PAM,由单体丙烯酰胺聚合而成,是一种水溶性线型高分子物质。单体聚丙烯酰胺化学性质非常活泼,在双键及酰胺基处可进行一系列的化学反应,采用不同的工艺,导入不同的官能基团,可以得到不同电荷的产品:阴离子、阳离子、非离子、两性离子聚丙烯酰胺。PAM 的平均相对分子质量从数千到数百万以上沿键状分子有若干官能基团,在水中可大部分电离,属于高分子电解质。根据它可离解基团的特性分为阴离子型(—COOH,—SO_3H,—OSO_3H 等)、阳离子型(—NH_3OH,—NH_2OH,—$CONH_3OH$)和非离子型。产品外观为白色粉末,易溶于水,几乎不溶于苯、乙醚、酯类、丙酮等一般有机溶剂,其水溶液是近透明的黏稠液体,无毒、无腐蚀性。固体 PAM 有吸湿性,吸湿性随离子度的增加而增加。PAM 热稳定性好,加热到 100℃稳定性良好,但在 150℃以上时易分解产生氮气。相对密度 1.302(23℃)。玻璃化温度 153℃。它是一种重要的造纸化学品,在造纸湿部、表面处理及水处理得到广泛应用。

PAM 的作用原理包括 4 个方面。

(1)絮凝作用原理:PAM 用于絮凝时,与表面电荷相反的被絮凝物作用,使体系电位降低而凝聚。

(2)吸附架桥:PAM 分子链固定在不同的颗粒表面上,各颗粒之间形成聚合物的桥,使颗粒形成聚集体而沉降。

(3)表面吸附:PAM 分子上的极性基团颗粒的各种吸附。

(4)增强作用:PAM 分子链与分散相通过种种机械、物理、化学等作用,将分散相牵连在一起,形成网状,从而起增强作用。

亚太浆纸论坛 www.paperyah.com

2.3.1.1 阴离子聚丙烯酰胺

(1)主要用作絮凝剂。对于悬浮颗粒,较粗、浓度高、粒子带阳电荷,中性或碱性的污水,由于阴离子聚丙烯酰胺分子链中含有一定量极性基能吸附水中悬浮的固体粒子,使粒子间架桥形成大的絮凝物。因此它加速悬浮液中粒子的沉降,有非常明显的加快溶液的澄清、促进过滤等效果。该产品被广泛用于化学工业废水、废液的处理,市政污水处理,自来水工业,高浊度水的净化、沉清,洗煤、选矿、冶金、钢铁工业,锌、铝加工业,电子工业等水处理。

(2)用于石油工业、采油、钻井泥浆、废泥浆处理、防止水窜、降低摩阻、提高采收率、三次采油得到广泛运用。

(3)用于纺织上浆剂、浆液性能稳定、落浆少、织物断头率低、布面光洁。

(4)用于造纸工业。一是提高填料、颜料等存留率。以降低原材料的流失和对环境的污染;二是提高纸张的强度(包括干强度和湿强度),另外,使用 PAM 还可以提高纸抗撕性和多孔性,以改进视觉和印刷性能,还用于食品及茶叶包装纸中。

(5)其他行业。如食品行业,用于甘蔗糖、甜菜糖生产中蔗汁澄清及糖浆磷浮法提取。酶制剂发酵液絮凝澄清工业,还用于饲料蛋白的回收,质量稳定、性能好,回收的蛋白粉对鸡的成活率提高和增重、产蛋无不良影响,合成树脂涂料,土建灌浆材料堵水,建材工业:提高水泥质量、建筑业胶粘剂,填缝修复及堵水剂,土壤改良、电镀工业、印染工业等。

2.3.1.2 阳离子聚丙烯酰胺

阳离子聚丙烯酰胺在酸性或碱性介质中均呈现阳电性,它通常会比阴离子或非离子型聚丙烯酰胺相对分子质量低,其澄清污水的性能主要是通过电荷中和作用而获得。这类絮凝剂的功能主要是絮凝带负的电荷,具有除浊、脱色功能。在酒精厂、味精厂、制糖厂、肉制品厂、饮料厂、印染厂等的废水处理中用阳离子聚丙烯

亚太浆纸论坛www.paperchina.com

酰胺要比用阴离子聚丙烯酰胺、非离子聚丙烯酰胺或无机盐效果要高数倍或数十倍，因为这类废水普遍带有阴电荷。

阳离子聚丙烯酰胺适用高速离心机、带式压滤机、板框压滤机等专用污泥脱水机械，具有形成絮团速度快、絮团粗大、耐挤压和剪切、成团性好、易与滤布剥离等特点。所以脱水率高，滤饼含液低、用量少，能大大降低用户使用成本。也能用于盐酸、中浓度硫酸等液体，分离净化其中所含的悬浊性物质。因此该产品被广泛应用于城市污水处理厂、啤酒厂、食品厂、制革厂、造纸厂、石油化工厂、油田、冶金、化学工业和化妆品等污泥脱水处理上。

2.3.1.3 非离子聚丙烯酰胺

(1)主要用作絮凝剂。非离子聚丙烯酰胺分子链中含有一定量极性基团能吸附水中悬浮的固体粒子，使粒子间形 成大的絮凝物。它加速悬浮液中的粒子的沉降，有非常明显的加快溶液的澄清、促进过滤等效果，被广泛用于化学工业废水、废液的处理，市政污水处理。尤其当污水呈酸性时，采用本产品最为适宜。可与无机絮凝剂聚铁、聚铝等无机盐配合使用。

(2)在石油工业、采油、钻井泥浆、废泥浆处理、防止水窜、降低摩阻、提高采收率、三次采油等方面得到广泛运用。

(3)用于纺织上浆剂，浆液性能稳定、落浆少、织物断头率低、布面光洁。

(4)用于造纸工业。一是提高填料、颜料等存留率，以降低原材料的流失和对环境的污染；二是提高纸张的强度(包括干强度和湿强度)，另外，使用 PAM 还可以提高纸抗撕性和多孔性，以改进视觉和印刷性能，还可用于食品及茶叶包装纸中。

(5)其他行业。如食品行业，用于甘蔗糖、甜菜糖生产中蔗汁澄清及糖浆磷浮法提取。酶制剂发酵液絮凝澄清工业，还用于饲料蛋白的回收，质量稳定、性能好，回收的蛋白粉对鸡的成活率提高和增重、产蛋无不良影响，合成树脂涂料，土建灌浆材料堵水，建

亚太浆纸论坛 www.apmaterials.com

材工业、提高水泥质量、建筑业胶粘剂，填缝修复及堵水剂，土壤改良、电镀工业、印染工业等。

2.3.1.4　聚丙烯酰胺溶液聚合

溶液聚合是将单体和引发剂溶于适当的溶剂中，在溶液状态下进行的聚合反应。与本体聚合相比，溶液聚合体系黏度小，传质和传热容易，聚合反应温度容易控制，不易发生自动加速现象，而且由于高分子浓度低，不易发生向高分子的链转移反应，因而支化产物少，产物相对分子质量分布较窄；缺点是单体被稀释，聚合反应速率慢，产物相对分子质量较低，而且如果产物不能直接以溶液形式应用，还需增加溶剂分离与回收后处理工序，加之溶液聚合的设备庞大，利用率低，成本较高。

采用丙烯酰胺在过硫酸铵的引发下可合成聚丙烯酰胺，反应方程如下：

$$n\mathrm{CH_2{=}CH}\xrightarrow{(\mathrm{NH_4})_2\mathrm{S_2O_8}}\left[\mathrm{CH_2{-}CH}\right]_n$$
$$\qquad\quad|\qquad\qquad\qquad\quad|$$
$$\qquad\mathrm{CONH_2}\qquad\qquad\quad\mathrm{CONH_2}$$

随着反应的进行，分子链增长，当分子链增长到一定程度，即可通过分子间的相互交替形成网络结构，使溶液的黏度明显增加。

实验室制备步骤为，在 100mL 烧杯中加入 10.0g 丙烯酰胺和 80mL 蒸馏水，搅拌溶解。再把烧杯置于恒温水浴中，慢慢搅拌升温至 60℃，准确称取(0.050±0.001)g 过硫酸铵，用 10mL 蒸馏水溶解，然后倒入 100mL 烧杯中，反应 0.5～1h，冷却，出料，观察所得产品的外观。

在此溶液聚合反应中，溶剂应如何选择？反应过程的影响因素有哪些？如何控制影响因素是反应产物质量保障的主要因素。

2.3.2　聚醋酸乙烯酯的乳液聚合

聚醋酸乙烯酯是无定形聚合物，外观透明，溶于苯、丙酮和三

亚太浆纸论坛 www.maxyeah.com

氯甲烷等溶剂，可用乳液聚合、悬浮聚合、本体聚合和溶液聚合四种方法生产。乳液法产物直接用作涂料和胶粘剂等，俗称乳胶或白胶；溶液法产物用于制造聚乙烯醇和聚乙烯醇纤维。聚醋酸乙烯酯玻璃化温度较低，28℃，被广泛用作涂料、胶粘剂、纸和织物整理剂等，在纸品中除用作涂料胶粘剂外，主要用作黏合剂。

乳液聚合是指将不溶或微溶于水的单体在强烈的机械搅拌及乳化剂的作用下与水形成乳状液，在水溶性引发剂的引发下进行的聚合反应。聚合反应发生在增溶胶束内形成 M/P（单体/聚合物）乳胶粒，每一个 M/P 乳胶粒仅含一个自由基，因而聚合反应速率主要取决于 M/P 乳胶粒的数目，亦即取决于乳化剂的浓度。乳液聚合能在高聚合速率下获得高相对分子质量的聚合产物，且聚合反应温度通常都较低，特别是使用氧化还原引发体系时，聚合反应可在室温下进行。乳液聚合即使在聚合反应后期体系黏度通常仍很低，可用于合成黏性大的聚合物。

醋酸乙烯酯的乳液聚合是以聚乙烯醇和 OP－10 为乳化剂，过硫酸钾为引发剂，进行自由基聚合，经过链的引发、增长、终止等基元反应，生成聚醋酸乙烯酯乳胶粒，最终得到外观是乳白色的乳液。主要的聚合反应式如下：

$$S_2O_8^{2-} \longrightarrow SO_4 \cdot$$

$$R\cdot + CH_2{=}CH(OCOCH_3) \longrightarrow RCH_2CH\cdot(OCOCH_3) + CH_2{=}CH(OCOCH_3) \longrightarrow \sim\sim CH_2CH\cdot(OCOCH_3)$$

$$2\sim\sim CH_2CH\cdot(OCOCH_3) \longrightarrow \sim\sim CH_2CH_2(OCOCH_3) + \sim\sim CH{=}CH(OCOCH_3)$$

实验室制备聚醋酸酯的仪器如图 2－2 所示。步骤为：四口烧瓶中装好搅拌器、回流冷凝管、滴液漏斗和温度计并固定在恒温水浴里。首先加入(4.00 ± 0.01)g 聚乙烯醇和 70mL 蒸馏水，开始搅拌，加热水浴，使温度升至 90℃，将聚乙烯醇完全溶解。降温至 68～70℃，依次加入(1.50 ± 0.01)g OP－10，(10.00 ± 0.01)g

亚太浆纸论坛www.paperasia.com

醋酸乙烯酯搅拌 20min，然后准确称取(0.30 ± 0.01)g 过硫酸钾，用 10mL 蒸馏水溶解于 50 mL 烧杯中，并将一半的溶液倒入四口烧瓶中。反应 30min 分钟后，用滴液漏斗加入(20.00 ± 0.01)g 醋酸乙烯酯(控制滴加速度在 0.5g/min 左右)，40min 左右加完后将剩下的过硫酸钾水溶液倒入四口烧瓶中，再称取(10.00 ± 0.01)g 醋酸乙烯酯置于滴液漏斗中进行滴加(滴加速度控制在 0.5g/min 左右)，滴加时注意控制反应温度不变。单体滴加完后，保持温度继续反应到无回流时，逐步将反应温度升到 90～95℃，继续反应至无回流时撤去水浴。在反应过程中，要随时测定体系的 pH 值，保证 pH 值在 4～6 范围内。如果体系的 pH 值降低，可以加入 10%的碳酸氢钠溶液进行调节。将反应混合物冷却至约 50℃，加入 10%的 $NaHCO_3$ 水溶液调节体系的 pH 值为 7～8，经充分搅拌后，冷却至室温，出料，观察乳液外观。

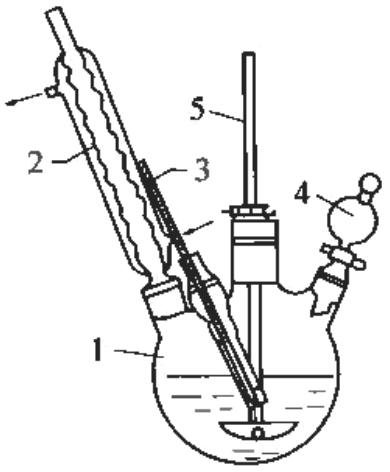


图 2-2 乳液聚合装置

1—四口烧瓶；2—球形冷凝管；3—温度计；4—漏斗；5—搅拌杆

2.3.3 甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯无皂复合乳液聚合

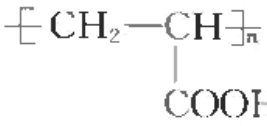
复合聚合物是聚合物改性的方法，在造纸化学品中，具有多种功能的新型化学品是发展的方向。如表面施胶剂中既有增强的功能，又有抗水的效果。制备的方法可采用复合乳液聚合。

无皂乳液聚合是指完全不含乳化剂或仅含微量乳化剂的乳液聚合。所谓无皂实际上是没有外加乳化剂，在聚合过程中形成了乳化剂，因而无皂乳液聚合的场所仍然是在乳化剂形成的胶束中。即无皂乳液聚合和一般乳液聚合在聚合机理上没有本质的差别。

亚太浆纸论坛 www.paper.com

在无皂乳液聚合中，乳胶的成核机理和乳液的稳定性是无皂乳液聚合的关键问题。

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸正丁酯(n-BA)无皂复合乳液聚合的场所可以认为是在核聚合时加入了少量的丙烯酸，有聚丙烯酸（PAA)形成，聚丙烯酸是水溶性聚合物，其结构式为：



分子结构中含有亲水基团和亲油基团，具有乳化剂的功能。

由于无皂乳液聚合体系中革除了乳化剂，因而消除了乳化剂对聚合物的不良影响，又由于在聚合过程中形成了少量的 PMMA-Pn-BA 接枝共聚物使得核/壳结构的复合聚合物的性能优于任何一种均聚物 PMMA 或 Pn-BA 和 PMMA-Pn-BA 无规共聚物的性能。如耐水性能、耐溶剂性能、软化点、弹性和机械强度等均有大幅度提高。特别是用于外墙涂料的基料，其最低成膜温度(FMT)低、玻璃化温度（T_g)低、附着力好、耐水性能好、光泽度高，大大改善了夏季回黏性，从而提高了涂料的性能并延长了施工期。由此可见，制备复合聚合物是对聚合物改性的一种重要方法。

1. 种子乳液聚合（核聚合）

在装有密闭搅拌器、回流冷凝管、滴液漏斗和温度计的 250 mL 四口烧瓶中加入去离子水 60 mL，再加入混合单体（10 mL MMA 和 1.0 mL AA 混匀)，水浴加热并开始搅拌，当体系的温度上升到65 ℃左右时，用移液管吸取 3 mL 浓度为 2.5%的过硫酸钾溶液（0.5200g 过硫酸钾用 20 mL 水溶解，供两组使用)加入到滴液漏斗中，并以半连续状态慢慢地加入到反应体系中，并通氮气(在密闭搅拌器上有一氮气入口)10 min，用磨口塞将冷凝管上口塞住。升温，并控制反应温度在 72～75℃范围内，待反应体系产生蓝色荧光时开始计时，1h 后即得到种子乳液。

2. 复合乳液聚合（壳聚合）

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

在上述种子乳液中加入混合单体（15 mL n－BA 和 0.6 mL AA 混匀），用移液管吸取 5 mL2.5%的过硫酸钾溶液加入到滴液漏斗中，并以半连续状态慢慢地加入到反应体系中，并控制反应温度在 72～75℃范围内，保温 3h 后加入氨水，调节体系的 pH 值为 7～8，再加入 2 mL 增塑剂邻苯二甲酸二丁酯，再搅拌 15 min，降温到 40℃以下出料，即得复合聚合物乳液。

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

3 废纸制浆和漂白化学品

3.1 废纸脱墨剂

3.1.1 废纸回收意义

木材纤维优良的特性使之成为造纸的主要原料，造纸原料一度90%来自森林树木。但是木材的大量砍伐造成资源不足，以及制浆过程的环境污染，使各国造纸行业都很重视废纸造纸，有些国家甚至确立一系列法律法规，完善废纸的回收系统，提高废纸的利用率。我国一直是森林资源短缺的国家，森林覆盖率13%，而世界森林平均覆盖率为31%，但我国又是造纸大国，因而造纸原料中非木材原料比例一直较高，造成的环境污染更严重，必须扩大新的纸浆来源，只有大量利用废纸。据估计，废纸可节约用水50%，节约能源60%～70%，减少对大气污染60%～70%，生物耗氧量减少40%，因此利用废纸以降低成本和减少污染都是造纸行业的发展方向。国家发改委提出造纸产业的“十一五”规划，要求废纸利用比例提高到2010年达到48%，2015年达到55%，其中国产废纸利用比例要达到43%。

3.1.2 废纸制浆技术

经过近十年的发展，目前利用废纸造纸已成为国内纸厂普遍采用的方法，废纸制浆技术已趋于成熟。南方某纸厂废纸浮选制浆生产流程为：

亚太浆纸论坛www.maweea.com

碎浆—高浓除渣—粗筛选—重质除渣—前浮选—精筛—多盘浓缩—螺压机—热分散机—漂白塔—后浮选—多盘浓缩—螺压机—稀释螺旋—还原漂白—成浆池。

废纸制浆的主要技术问题是脱墨技术。常规废纸脱墨方法有：浮选法、洗涤法、浮选与洗涤相结合的方法。

洗涤法是利用大量的水反复洗涤浆料，将废纸浆中的油墨除去，同时也除去废纸中的填料和细小纤维。洗涤法所选用的表面活性剂一般是浸透、乳化、分散等综合洗涤作用较强的醚型非离子表面活性剂，为了避免高气泡性导致的洗涤效果差、废水处理难等问题，应尽量少使用高气泡性的阴离子性表面活性剂。实践证明，洗涤法对于去除直径小于 10μm 的油墨粒子最为有效。

目前应用最普遍的废纸脱墨技术还是浮选法。浮选脱墨的目的是为了使油墨颗粒吸附到气泡上，并随同上浮的气泡除去。从 20 世纪 60 年代至今，各国的造纸工作者通过不懈的研究，总结出浮选脱墨的 4 个微处理过程：①分散的油墨粒子接近空气泡；②油墨粒子在空气泡表面滑动吸附；③气泡、油墨粒子以及液体三相接触达到平衡；④气泡、油墨粒子稳定结合，直至除去。实践表明，浮选法对于去除直径在 10～100μm 之间的油墨粒子最有效。与洗涤法相比，浮选法具有纤维得率高、用水量小、产生的废水负荷小等优点，但产品白度较低、灰分含量高，操作复杂，动力消耗较大。

在浮选洗涤法中，废纸经水力碎浆机碎浆，在废纸脱墨剂作用下，浮选出较大的油墨粒子(10～100μm)，洗涤掉较小的油墨粒子(<10μm)，从而达到除去油墨的目的。采用浮选洗涤法，由于经过浮选和洗涤两道工序，使纸浆质量高、灰分含量低，同时耗水量和废水处理负荷适中，目前脱墨浆大都采用这种工艺。

随着印刷技术、印刷油墨的发展及各种胶粘剂在纸上的使用，常规废纸脱墨已不能满足质量要求。新型脱墨方法如蒸汽爆破

亚太浆纸论坛www.paperyah.com

法、超声波法和酶促脱墨法等应运而生，各有优势。

蒸汽爆破法是将废纸以50%的浓度投入蒸汽爆破器，通过往复式活塞将其压缩成塞状物，后连续送入高压釜，经蒸汽处理使其温度达到230℃左右，压力达到1176～2796kPa，处理一定时间后，通过一个小型喷放阀放浆爆破，可将油墨粒子分散成微小颗粒，便于洗涤去除。该工艺可有效处理低档废纸，对石蜡、松香、胶粘剂、热熔物等难脱除的油墨粒子效果较好。但经蒸汽处理后成纸白度和物理强度降低。

超声波法也能分裂粘性很强的油墨粒子，采用一种能产生频率22.5kHz的超声波装置，将废纸置于波场中，物质分子在声波传播方向上发生纵向振动，如果这种作用发生在液体中，周期性的压力变化将导致液体中发生空穴作用，形成0.1～0.2mm的细小气泡。当气泡受到超声波作用时，它可以不断吸收因超声波持续的压缩和膨胀周期而产生的能量，使其尺寸增大，直至爆破，爆破的气泡将能量传递给它附近的介质，使油墨粒子松弛，从纤维表面移开，并自行碎解。这种方法化学品用量少，污染少，另外可部分改善纤维强度，但所得浆白度偏低。

酶促脱墨是用生物酶作用于纤维或油墨上，实现纤维与油墨的分离。主要的脱墨用酶有：脂肪酶、纤维素酶和半纤维素酶。脂肪酶是通过分解油脂酯键为主的水解酶，以分解油墨与纤维表面的连结料的方式释放出油墨粒子，对纤维强度和纸浆得率的影响较小；纤维素酶和半纤维素酶是切断纤维与油墨相连的纤维素链而使油墨分离，虽然脱墨效果好，但对纸浆强度和得率有损害。利用酶脱墨剂处理废纸，可降低反应时间，减少化学品用量，废水负荷低。

3.1.3 废纸脱墨化学

印刷废纸制浆，脱墨是关键。印刷用油墨一般由颜料和连结

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

料组成，颜料主要为碳黑，连结料是植物油或矿物油、各种树脂和溶剂配制成的粘稠性液态物质，是脱墨的主要作用对象。另外还有少量的助剂，助剂是为了改善油墨性能，对脱墨过程影响不大，不同印刷油墨组成不同，如表 3－1 示。

表 3－1　不同印刷品油墨连接料的化学组成成分

油墨	激光印刷油墨	静电印刷油墨	紫外光固油墨	水性苯胺油墨	胶版印刷油墨	新闻纸油墨
连结料	苯乙烯丙乙烯类、聚酯类树脂	苯乙烯和丙烯酸盐共聚物	丙烯酸型不饱和聚酯	丙烯酸或丙烯酸盐共聚物	松香改性类醛树脂、醇酸树脂、聚胺脂醇胺树脂	矿物油

脱墨剂是由多种表面活性剂复配而成的混合物，具有润湿、渗透、溶胀、乳化、分散等多种功能。废纸脱墨是一个复杂的化学物理过程，首先，脱墨剂破坏油墨与纸纤维的粘接力，降低油墨表面张力，乳化油墨树脂，与颜料粒子形成胶体溶解物分散于水中。而机械作用力使纤维和油墨分离。油墨脱除与连结料树脂性质、树脂含量、油墨与纤维结合的牢固度密切相关，一般来说，树脂含量愈多，脱墨越难。办公废纸调色剂油墨的连结料一般不为碱所皂化，必须加入合适的脱墨剂使纤维膨胀，同时采用较强的机械剪切力，促进油墨的剥离和分散，再通过浮选和洗涤相结合的方法除去。脱墨化学品在废纸脱墨过程中起着关键的作用。

3.1.4　脱墨化学品

废纸脱墨制浆的各工序如碎浆、浮选、洗涤、漂白都离不开化学品，常规的化学品有烧碱、水玻璃、双氧水、螯合剂和氯化钙。核心的化学品是脱墨剂。这些化学品分别起着溶胀、湿润、油墨脱

亚太浆纸论坛 www.paperweek.com

除、分散、絮凝、附聚、抗再沉积、漂白等作用。各化学品作用如表3-2所示。

表3-2 脱墨化学品的作用

化学品名称	应用范围	化学品名称	应用范围
氢氧化钠	碎浆机,漂白	表面活性剂	碎浆机,浮选,洗涤
硅酸钠	碎浆机,漂白	附聚剂	碎浆机,除渣器
螯合剂	碎浆机,漂白	分散剂	洗浆机,浆料制备
过氧化氢	碎浆机,漂白	复合脱墨剂	碎浆机,浮选,洗涤

碎浆的作用是疏解纤维、剥离纤维上的油墨。碎浆的主要化学品有烧碱、水玻璃、螯合剂、过氧化氢、脱墨剂。烧碱的主要作用是调节pH值到碱性,使纤维膨胀,并皂化水解油墨连接料。但是烧碱太多会导致胶粘物增多,形成新的发色基团而使白度降低。通常pH值为10左右。水玻璃(即硅酸钠)的主要作用是缓冲pH值,减少碱性发墨现象,还可稳定过氧化氢,降低表面张力,浮选时,促使油墨颗粒变大并吸附到泡沫上,促进油墨颗粒的去除。过氧化氢主要起漂白作用。螯合剂主要有EDTA和DTPA,主要作用是和重金属离子形成可溶性络合物,防止重金属离子对过氧化氢的分解。脱墨剂主要是表面活性剂,有去污、分散、乳化、捕集和发泡的功能,是脱墨的核心化学品。

1. 表面活性剂的种类

表面活性剂(surfactant)是指具有固定的亲水亲油基团,在溶液的表面能定向排列,并能使表面张力显著下降的物质。分子结构具有两亲性,含有8个碳原子以上的非极性烃链及羧酸、磺酸、硫酸、氨基或胺基及其盐的极性基团,极性基团还可以是羟基、酰胺基、醚键等。在液相中增加润湿性、乳化性、起泡性,在非极性固体表面呈单层吸附,极性固体表面可发生多层吸附。

亚太浆纸论坛www.paperweb.com

表面活性剂的分类方法很多，根据疏水基结构进行分类，分直链、支链、芳香链、含氟长链等；根据亲水基进行分类，分为羧酸盐、硫酸盐、季铵盐、PEO 衍生物、内酯等；根据其分子构成的离子性分成离子型、非离子型等，还有根据其水溶性、化学结构特征、原料来源等各种分类方法。较多的方法是采用极性基团的解离性质分类，将表面活性剂分为 4 种：①阴离子表面活性剂：硬脂酸，十二烷基苯磺酸钠；②阳离子表面活性剂：季铵化物；③两性离子表面活性剂：卵磷脂，氨基酸型，甜菜碱型；④非离子表面活性剂：脂肪酸甘油酯，脂肪酸山梨坦（司盘），聚山梨酯（吐温）。

阴离子表面活性剂主要有肥皂类、硫酸化物及磺酸化物类。肥皂类系高级脂肪酸的盐，通式：$(RCOO-)_n M$。脂肪酸烃 R —般为 11～17 个碳的长链，常见有硬脂酸、油酸、月桂酸。根据 M 代表的物质不同，又可分为碱金属皂、碱土金属皂和有机胺皂。它们均有良好的乳化性能和分散油的能力。但易被破坏，碱金属皂还可被钙、镁盐破坏，电解质亦可使之盐析。

硫酸化物（$RO—SO_3—M$）主要是硫酸化油和高级脂肪醇硫酸酯类。脂肪烃链 R 在 12～18 个碳之间。硫酸化油的代表是硫酸化蓖麻油，俗称土耳其红油。高级脂肪醇硫酸酯类有十二烷基硫酸钠（SDS、月桂醇硫酸钠），特点是乳化性很强，且较稳定，较耐酸和钙、镁盐。

磺酸化物（$R—SO_3—M$）有脂肪族磺酸化物、烷基芳基磺酸化物和烷基萘磺酸化物。它们的水溶性和耐酸耐钙、镁盐性比硫酸化物稍差，但在酸性溶液中不易水解。常用品种有：二辛基琥珀酸磺酸钠（阿洛索—OT），十二烷基苯磺酸钠，甘胆酸钠。

阳离子表面活性剂分子结构主要部分是一个 5 价氮原子，所以也称为季铵化合物。其特点是水溶性大，在酸性与碱性溶液中较稳定，具有良好的表面活性作用和杀菌作用。常用品种有苯扎氯铵（洁尔灭）和苯扎溴铵（新洁尔灭）等。

亚太浆纸论坛www.inpweb.com

两性离子表面活性剂的分子结构中同时具有正、负电荷基团，在不同 pH 值介质中可表现出阳离子或阴离子表面活性剂的性质。卵磷脂是制备注射用乳剂及脂质微粒制剂的主要辅料，氨基酸型结构为 $R—NH_2^+—CH_2CH_2COO—$，甜菜碱型结构为 $R—N^+(CH_3)_2—COO—$，它们在碱性水溶液中呈阴离子表面活性剂的性质，具有很好的起泡、去污作用；在酸性溶液中则呈阳离子表面活性剂的性质，具有很强的杀菌能力。

非离子表面活性剂主要是脂肪酸甘油酯、多元醇、聚氧乙烯型、聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物。脂肪酸甘油酯如单硬脂酸甘油酯，HLB 为 3～4，主要用作 W/O 型乳剂辅助乳化剂。多元醇如蔗糖酯，HLB(5～13)是 O/W 乳化剂、分散剂；脂肪酸山梨坦(Span)是 W/O 乳化剂；聚山梨酯(Tween)是 O/W 乳化剂。聚氧乙烯型如长链脂肪酸酯、脂肪醇酯等。聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物具有能耐受热压灭菌和低温冰冻的特点，作为静脉乳剂的乳化剂。

2. 表面活性剂的亲水亲油值

在表面活性剂中，比较其表面活性分子中亲水基团的亲水性和亲油基团的亲油性是一项衡量效率的重要指标，用亲水亲油平衡值(HLB 值)表示。表面活性剂的 HLB 值以石蜡的 HLB=0，聚乙二醇的 HLB=20，十二烷基硫酸钠的 HLB=40 作为参考标准，HLB 值越大，表示该表面活性剂的亲水性越强，反之，则亲油性越强。根据经验，将表面活性剂的 HLB 值范围限定在 0～40，非离子型的 HLB 值在 0～20，HLB 值在 10 附近的亲水亲油能力均衡。不同基团各自对表面活性剂的 HLB 值有不同的影响，具体数值见表 3-3。

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

表 3-3　典型基团的 HLB 值

基团名称	HLB 值	基团名称	HLB 值	基团名称	HLB 值
—SO_4Na	38.7	—OH(自由)	1.9	—CH_3	0.475
—COOK	21.1	—O—	1.3	—CH_2—	0.475
—SO_3Na	11	—OH	0.5	—CF_3	0.87
—COOH	2.1	—(C_2H_4O)—	0.33	—CF_2—	0.87

表面活性剂 HLB 值的计算方法有：

混合加和法

$$HLB=(HLBa\ Wa+HLBb\ /Wb)\ /\ (Wa+Wb)$$

理论计算

$$HLB=\sum(\text{亲水基团 HLB 值})+\sum(\text{亲油基团 HLB})-7$$

基数法

$$HLB=7+\sum(\text{各个基团的 HLB 值})$$

表 3-4 是部分表面活性剂的 HLB 计算值。

表 3-4　表面活性剂的 HLB 值

表面活性剂名称	亲水基	亲油基	HLB
十二烷基苯磺酸钠 $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$	磺酸钠	十二烷基/苯	10.638
十二烷基醚硫酸钠 $C_{12}H_{25}—OSO_3Na$	硫酸钠/醚	十二烷基	
壬基酚聚氧化乙烯醚 $C_6H_{13}C_6H_4OC_{10}H_{20}O_{10}$	聚氧化乙烯醚	壬基酚	13.9
脂肪醇聚氧乙烯醚	聚氧乙烯醚	脂肪醇	16
油酸	羧酸	十六烷	
硬脂酸	羧酸	十八烷	

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

HLB值不同，所起作用也有区别，如表3-5所示。HLB值可作为选用表面活性剂的参考依据。

表3-5 不同HLB值对应用途

HLB	15～18	13～15	8～8	7～9	3.5～6	1.5～3
用途	增溶剂	洗涤剂	油/水型乳化剂	润湿剂	水/油乳化剂	消泡剂

疏水基种类不同，疏水性能不同，疏水性能大小为：全氟烃基>脂肪烃>混合烃>芳烃>带有弱亲水性基。亲水基的位置不同，性能也不同，末端亲水基的净洗作用强，润湿性差；中间亲水基则性能相反。相同情况下，相对分子质量小，润湿作用好，去污力差；相对分子质量大，润湿作用差，去污力好。

3. 常用的表面活性剂

用量多的表面活性剂（产量超万吨）有直链烷基苯磺酸钠（LAS）、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠（AES）、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸铵（AESA）、月桂醇硫酸钠（K_{12}或SDS）、壬基酚聚氧乙烯（10）醚（TX-10）、平平加O、二乙醇酰胺（6501）硬脂酸甘油单酯、木质素磺酸盐、重烷基苯磺酸盐、烷基磺酸盐（石油-磺酸盐）、扩散剂NNO、扩散剂MF、烷基聚醚（PO—EO共聚物）、脂肪醇聚氧乙烯（3）醚（AEO-3）等。

在废纸脱墨剂中使用的表面活性剂主要是阴离子型和非离子型表面活性剂。阴离子型表面活性剂主要是羧酸盐、磺酸盐、硫酸盐、磷酸盐等，如烷基苯磺酸钠，高级醇硫酸盐，α-烯基磺酸盐，烷基琥珀酸酯磺酸盐。尽管这些表面活性剂在浮选时表现出优良的发泡性能，但油墨捕集能力有限，废水处理麻烦，洗涤能力较差，用量逐年减少。非离子型表面活性剂主要有醚型、酯型、醚酯型。具有良好的洗涤、分散、乳化、发泡、润湿、增溶等多种性能。表面

亚太浆纸论坛 www.apppec.com

活性效果好，水溶性强，协同效应好，易生物降解。亲水基为烷氧乙烷、多元醇等；憎水基为有机酸、有机醇等。发展极为迅速，应用越来越广泛。近年来也有少量两性和阳离子型表面活性剂用于脱墨。表面活性剂在碎浆机或浮选前加入，疏水基与油墨、油脂等杂质结合，而亲水端仍留在水中，形成乳胶粒结构。

4. 表面活性剂的脱墨过程

表面活性剂两端分别有亲水基团和亲油基团。当表面活性剂加入到废纸浆时，亲水基团留在水中，而亲油基团则渗透进密集的油墨表面，与油墨粒子结合，并使油墨粒子从纤维上脱落，又由于表面活性剂产生大量气泡以及机械力的作用使油墨粒子浮上水面，将纸浆与油墨粒子分离开来。

5. 脱墨剂

脱墨剂是由多种表面活性剂复配而成的混合物，具有润湿、渗透、溶胀、乳化、分散等作用。如皂类是使用最早的一类脱墨剂，现在仍在广泛使用，常由阴离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂组成。其中的脂肪酸皂通常为 C_{16}—C_{18} 的长链脂肪混合物，硬脂酸能促进纤维与油墨的分离，而亚麻油酸对浮选脱墨更有效。阴离子型表面活性剂有十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠和聚氧乙烯十二醇硫酸酯钠。非离子型表面活性剂有壬基酚聚氧乙烯醚，环氧乙烷、环氧丙烷共聚物，脂肪醇聚氧乙烯醚。

6. 脱墨剂的复配原理

脱墨剂必须实现对油墨润湿、乳化、分散、捕集作用，各种表面活性剂的优势特点不同，例如十二烷基苯磺酸钠乳化性好，捕集功能差。脂肪酸的捕集功能好，而分散性和乳化性一般。润湿作用的表面活性剂一般是阴离子型和非离子型表面活性剂的复合，因为非离子型表面活性剂加入可以降低临界胶束浓度，提高表面活性。前者主要有十二烷基苯磺酸钠和十二烷基醚硫酸钠，后者有壬基酚聚氧化乙烯醚，环氧乙烷与环氧丙烷共聚物，脂肪醇聚氧乙

亚太浆纸网 www.paperyeah.com

烯醚。对分散效果较好的表面活性剂有壬基酚聚氧乙烯醚和直链脂肪醇聚氧乙烯醚。捕集剂则常为脂肪酸如油酸和硬脂酸。

7. 脱墨剂的制备

实验室制备脱墨剂可采用不同性能的表面活性剂进行复配，如采用十二烷基苯磺酸钠、AES、油酸、AEO－9，通过各用量的调整，表明4种物质的质量比例为7∶3∶7∶3的复配效果较好。脱墨剂用量0.3%时，废纸浆脱墨(8#美废)后白度达54%ISO。实验过程如下。

实验原料：存期3个月的8#美废。

实验流程：废纸撕碎后加清水以10%质量分数和55℃的水温浸泡，同时加入脱墨辅助剂，碎浆温度50℃，时间20min。脱墨剂加入总用量的50%。之后55℃下恒温水浴下保温30min熟化。随后加入55℃的清水调整浆浓度至1%，同时加入另一半脱墨剂，调整水硬度(这里采用加$CaCl_2$的方法)。浮选时间4min，浮选温度55℃。取少量浮选后的纸浆在纸页成形器上抄片，干燥，静置1天测白度。

另外采用聚氧乙烯十二烷基磷酸酯钠、聚氧乙烯烷基醇酰胺、硬脂酸、AEO－9四种表面活性剂进行复配时，质量比为1∶3∶7∶5时效果较好，脱墨剂用量0.3%时脱墨浆ISO白度达54。

3.2 废纸漂白剂

漂白(bleaching)是指通过化学或生物作用使物质变白的工艺工程，它是某些工业领域十分重要的生产环节。纸浆造纸行业的漂白主要以植物纤维为纤维原料的化学加工工业，漂白过程需要加入许多化学品，其中化学品包括了漂白剂和漂白助剂。

废纸浆纤维种类庞杂，包含各种纤维，还含有抄纸过程中加入的填料、染料和颜料以及残留的油墨颗粒，漂白过程需了解废纸原

亚太浆纸网 www.paper.com

料是什么，废纸漂白后生产的纸种，根据具体情况选择不同的漂白方式。如 ClO_2 具有较强的脱木素作用，一般不用于旧报纸(ONP)浆的漂白，主要用于含大量彩色印刷品的办公废纸(MOW)浆的漂白。H_2O_2 是主要的二次纤维漂白剂，在温度高于 100 ℃时，H_2O_2 可以有效地漂白废纸浆。高温不仅不会损伤纤维，还可以提高 H_2O_2 的利用率。H_2O_2 可以漂白 ONP、MOW 和 OMG 浆。氧气漂白除可与木素的发色基团反应脱除木素外，还可以提高废纸浆的清洁度，降解木素衍生物，使水溶性染料脱色，降低胶黏物的黏性，促进激光和静电复印油墨的脱除，通常用于 MOW 浆。保险粉($Na_2S_2O_4$) 可用于 ONP 和 MOW 浆的漂白。二氧化硫脲(FAS) 适用于漂白 ONP 浆，也可将彩色 MOW 漂白到高白度。双氧水(P)是无污染漂白中应用范围最广、漂白效果最好的漂白剂，但常规 P 脱色能力较差，高温双氧水脱色能力增强，具有广泛的发展前景。二氧化氯的脱色能力极强，能有效减少荧光成分，属于含氯漂白，生产成本较高。氧(O)和臭氧(Z) 的高氧化电位使其具有较高的脱色能力，但氧需要较高的温度和压力，而臭氧选择性太差，且二者均伴有得率损失。还原性漂白二氧化硫脲 FAS (F)和保险粉(Y) 具有较强的脱色能力。常用漂白剂的废纸浆漂白效果如表3－6所示。

表 3－6 不同漂白剂的漂白效果

漂白方法	D	P	O	Z	Y	F
白度	－	＋＋	－	0	＋	＋
脱木素能力	＋＋	＋＋	＋＋	＋	－	－－
脱色能力	＋＋	－	＋	＋	＋	＋
荧光增白剂的脱除	＋＋	＋	0	＋	0	0

注：表中 ＋＋ 为非常有效，＋ 为有效，0 为一般，－ 为无效，－－为负效应。以上均为单段漂白。

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

这些漂白剂也是原浆的主要漂白剂，与在原浆中的漂白原理基本相同。这里主要介绍二氧化氯、双氧水、氧气、臭氧、保险粉、FAS。

3.2.1 二氧化氯

二氧化氯作为纸浆的漂白剂是德国的生物学家 Eric Schmidt 于 1921 年在制备木片标本时发现的，但直到 1946 年才正式作为造纸工业的漂白剂投入使用。至此，它作为纸浆的漂白剂许多优越性才普遍被制浆造纸业认识到，并迅速得到推广应用。

3.2.1.1 二氧化氯的性质

二氧化氯的分子式是 ClO_2，相对分子质量是 67.45，凝固点是 −59℃，沸点是 11℃。气态呈黄绿色，液态呈褐色，固态呈橙黄色，室温下以气体形式存在。易溶于水，25℃时在水中的溶解度为 3.01g/L，相当于氯在水中溶解度的 5 倍。二氧化氯分子由一个氯原子和两个氧原子组成，外电子层共有 19 个电子，是奇电子化合物，具有强氧化性，其氧化能力是次氯酸的 9 倍多，是氯的 2.6 倍。二氧化氯对光和热都十分敏感，将其通入热水中会分解产生次氯酸、氯气和氧，受光照也极易分解，应密封、阴凉、避光保存。二氧化氯在酸性条件下较稳定，开始时会还原成亚氯酸，进而分解为盐酸和氯酸，但在碱性条件下则会迅速发生歧化反应，生成亚氯酸根和绿酸根的混合物，因此二氧化氯一般都先置于酸性环境下存放，使用时再进行处理。需要注意，二氧化氯性质的活泼性，使其在受热、受光或遇到能促进氧化作用发生的物质时，将促进其分解或发生反应，极易引起爆炸，在生产、储存、运输等各个环节都要加强安全防范工作。同时，二氧化氯是一种对人体有害的气体，其毒性与氯气相似，能侵蚀眼睛和呼吸器官，在浓度高的情况下，会损害中枢神经使人致死。目前国家规定空气中二氧化氯的允许质量浓度为 0.3mg/m³。

二氧化氯用于纸浆漂白的特点主要有：①二氧化氯氧化能力

亚太浆纸论坛 www.maxyeah.com

强，漂白效率高；②选择性地去除木素，对纤维素的损害小，白度稳定性高；③降低废水毒性，减低废水处理费用，减缓环境压力；④减少腐浆的产生。

3.2.1.2　二氧化氯的制备

二氧化氯在常温下以气态存在，由于其性质不稳定，在水溶液中以多种状态存在，不宜过久存放，因此不能大量制造，且不适合长距离运输，需在纸浆厂内，现用现制。

二氧化氯的制备方法可分为电解法和化学法两大类。电解法是以氯酸钠或氯化钠为原料，采用隔膜电解技术制取 ClO_2。但因其耗电大、设备复杂、生产成本高、产气量不稳定、故障率高等原因，除与某些大厂配套外，目前一般都用化学法制备二氧化氯。化学法又包含了氧化法和还原法。氧化法多是以亚氯酸钠为原料通过添加氧化剂（Cl_2、HCl、H_2SO_4、过硫酸盐等）来制备，其反应条件温和，转化率和产品纯度都较高，是一种制备二氧化氯的好方法。但因 $NaClO_2$ 价格昂贵（为 $NaClO_3$ 的 3～4 倍），又属高危化学物质，使其应用受到限制。当前应用的主流方法是以氯酸钠为原料通过添加还原剂（SO_2、盐酸、CH_3OH、H_2O_2、草酸等）的还原法来制备。因其设配要求简单、原料价格较低、安全性较高。用氯酸钠做原料的还原法制备二氧化氯，因还原剂不同而有很多种方法，从最初的马蒂逊法 R1 到现在的 R13 法，下面将对常用的制备方法进行具体介绍。

1. 马蒂逊（Mathieson）法

马蒂逊法又称 R1 法，是在硫酸介质中用二氧化硫还原氯酸钠生成二氧化氯。

$$2NaClO_3 + SO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} 2ClO_2 + Na_2SO_4$$

该方法具有投资少、操作方便等优点，但效率低。另外，以 SO_2 作还原剂，产物中有 SO_2，还有 Cl_2 杂质，使 ClO_2 纯度不高，收

亚太浆纸论坛www.paperyea.com

率只有90%。新的马蒂逊法是二氧化硫和氯化钠相结合的方法，在反应物料中加入5%～20%的氯化钠(以氯酸钠的加入量计算)，可使产品收率提高到95%～97%。

2. 氯离子为还原剂的氯酸盐法

该方法主要包括R2法以及在R2法基础上发展的R3和R5法等方法。

R2法是以氯化钠为还原剂生产二氧化氯，生产时大多使用氯化钠作还原剂。

$$NaClO_3 + NaCl + H_2SO_4 = ClO_2 + 0.5Cl_2 + H_2O + Na_2SO_4$$

该方法反应速度较快，转化效率也高，但会产生大量的氯气，每生产1mol的二氧化氯就伴随有0.5mol的氯气产生，这是该方法的致命缺点，而且废液量大，含有硫酸和硫酸钠，回收处理比较麻烦。

R3法，又称单容法，SVP，反应原理与R2法(食盐法)相同，但此方法的反应条件相对R2法是低酸度、高真空、高温度，副产硫酸盐少，成本低，废液负荷小。

R5法，又称盐酸法或开斯汀法，是用盐酸全部取代硫酸和氯化钠。该法原料利用合理，无废物排除，但由于副反应的存在，必须严格控制反应原料的比例、进料浓度，否则形成氯气的副反应会占主导地位。

3. 甲醇为还原剂的氯酸盐法

以甲醇为还原剂的氯酸盐方法，主要是R8法，是世界上工业生产应用最多的二氧化氯发生法。R8法是索尔维法(Solvay)(Solvay也是以甲醇为还原剂的方法，和R8的区别就在于酸度的不同)和R3法相结合的产物。

反应式：

$$12NaClO_3 + 3CH_3OH + 8H_2SO_4 = 12ClO_2 + 3HCOOH + 4Na_3H(SO_4)_2 + 9H_2O$$

亚太浆纸论坛www.paperyeah.com

副反应：

$$12NaClO_3+6CH_3OH+8H_2SO_4=6ClO_2+3Cl_2+4Na_3H(SO_4)_2+6CO_2+18H_2O$$

R8 法能高效地将 ClO_3^- 转化成 ClO_2，转化率 96%～100%，工艺简单易控制，生产效率高，副产的芒硝和 Cl_2 量比 R3 法要少，投资较少，耗电少，副产品 $NaHSO_4$ 的水溶液可直接加入纸浆厂的稀黑液中利用。降低了生产成本，但使用原辅材料较多。

以甲醇为还原剂的方法还有 R9 法和 R10 法。R9 法是将 R8 法排出的盐经电解生产酸和碱，从而将废物消化，其中硫酸返回发生器重新利用。R10 法是将其他工艺的副产品酸性芒硝变成中性芒硝分离出酸送回发生器。

4. 过氧化氢为还原剂的氯酸盐法

过氧化氢法主要的是 R11 法，采用过氧化氢为还原剂，氯酸钠在硫酸中被还原为二氧化氯的过程。它产生的二氧化氯产品纯度高、效率高、少氯或无氯产生，反应速度比甲醇法快，产生的盐大量减少，消除了有机还原剂，是一种比较有前途的工艺，越来越受到人们的重视，是目前国外研究非常热门的生产二氧化氯的方法。但由于过氧化氢比较昂贵，加大了生产成本。不过已有学者综合考虑了甲醇和过氧化氢作为还原剂生产二氧化氯的各自优缺点，将甲醇和过氧化氢同时作为还原剂，取长补短、发挥各自优势，其他条件不变，此方法在加拿大一个工厂已经成功应用。

3.2.1.3　二氧化氯漂白的作用原理

1. ClO_2 与酚型木素结构的反应

二氧化氯非常容易与酚型木素结构反应，形成各种氧化和氯化产物。该反应由二氧化氯从酚羟基提取氢自由基形成含有苯氧基和内消旋的环己二烯自由基开始，这些自由基与二氧化氯结合，形成亚氯的酯类，这些物质不稳定，分解成粘康酸结构、邻醌、对醌和氧杂环丙烷结构。

亚太浆纸论坛www.maipian.com

2. ClO_2 与非酚型木素结构的反应

非酚型木素结构与二氧化氯的反应被认为是通过从产生一个内消旋的自由基正离子的芳香环上提取电子而发生的，然后自由基正离子与二氧化氯是起反应形成亚氯的酯类中间体，该中间体进一步降解为粘康酸、醌类和芳香类。

3. 二氧化氯与共轭烯结构的反应

共轭烯结构被证明存在于硫酸盐残余木素中，有研究表示，这些电子云容易与二氧化氯和次氯酸反应，在这些反应中，双键上的亲电加成破坏潜在的发色团，反过来增加纸浆的白度。

以上 3 种途径的二氧化氯与木素的反应都不形成任何能作为 AOX 被测定出来的氯化物种，在实际漂白中有 AOX 的形成，这些归结为次氯酸和氯气的形成，因为次氯酸也能在双键上加成，导致 AOX 形成。可见只要能严格控制二氧化氯的纯度，就可以保证洁净漂白。不过由于二氧化氯的投资、成本、设备腐蚀性等问题，还没有得到广泛应用，需要加大二氧化氯的制备和应用方面的研究。

3.2.2 过氧化氢(双氧水)

过氧化氢在发展无氯漂白的新工艺中，已经成为主要的漂白剂。

3.2.2.1 过氧化氢的性质

过氧化氢又称双氧水，分子式为 H_2O_2，结构式为H—O—O—H，弱酸性的无色透明液体，相对分子质量为 34.01，相对密度为 1.4067(25℃)，熔点 −0.41℃，沸点 150.2℃；其 4 个原子共价结合成一种非极性的 H—O—O—H 结构，其分子 HOOH 可在 O—H 键或 O—O键处发生均裂，产生 · OOH 或 · OH 自由基。溶于水、醇、醚，不溶于石油，极不稳定，遇热、光、粗糙表面、重金属及其他杂质会引起分解，同时放出氧气和热量；在酸性条件下比较

亚太浆纸论坛www.apppw.com

稳定；在温度稍高时，高浓度的过氧化氢能使有机物质燃烧，与二氧化锰相互作用能引起爆炸，不利于运输；过氧化氢具有较强的氧化能力，为强氧化剂，强腐蚀性，储存双氧水容器的材质只能用纯铝、不锈钢、玻璃、陶瓷和聚乙烯塑料等。

过氧化氢漂白在化学浆各种漂序组合中得到了广泛的应用，在发展无氯漂白的新工艺中，已经成为主要的漂白剂。过氧化氢用于纸浆漂白的优点：①工艺适应性强，可漂白高得率浆、化学浆、废纸浆等各类纸浆；②过氧化氢漂白的产品白度稳定性好，返黄值低；③过氧化氢漂白废水中不含有毒性的氯化物并减轻了腐蚀性；④可以回收药品和热能，解决废水污染问题。

3.2.2.2 过氧化氢的制备

目前，国内外制备双氧水的方法主要有电解法、蒽醌法、异丙醇法、氢氧直接合成法和阴极阳极还原法。

1. 电解法

电解法是早期生产过氧化氢的方法，并在1908年实现了工业化。以后的几十年中，经过多方面的改进，终于成为20世纪上半叶过氧化氢的主要生产方法。电解法可分为过硫酸法、过硫酸钾法和过硫酸铵法3种。工业上主要采用过硫酸铵法，该方法具有电流效率高和工艺流程短等优点。其工艺过程大致为：电解硫酸氢铵水溶液，生成质量浓度为180～240g/L的过硫酸铵，在减压条件下进行水解、蒸馏、浓缩分离，除去酸雾，然后精馏制得过氧化氢。控制过氧化氢质量分数为27.15%，经蒸馏产品质量分数达28%。直至20世纪50年代初，这种方法仍是工业生产过氧化氢的唯一方法。后来此方法由于能耗高、设备生产能力低和消耗金属铂等原因，最后被更先进的蒽醌法所取代。

2. 蒽醌法

蒽醌法由Riedl和Pfleiderer研究成功，并取得了一系列专利权后经过各国公司的大量研究改进，使该法成为世界生产过氧化

亚太浆纸论坛www.apmaxwean.com

氢占绝对优势的方法。其优点是技术先进、自动化控制程度高，产品成本和能耗较低，适合大规模的生产，具体生产流程为：烷基蒽醌与有机溶剂配制成工作溶液（配制方法：将烷基蒽醌加氢还原为蒽氢醌，然后氧化生成双氧水和原来的烷基蒽醌，反应混合物用水萃取，从水相中回收过氧化氢，有机相经溶剂回收后循环使用），在压力 0.3MPa、温度 55 ～ 65℃、催化剂条件下，通入氢气进行氢化，再在 40 ～ 44℃下与空气（或氧气）进行逆流氧化，经萃取、再生、精制和浓缩，制得 20%～ 40%的双氧水水产品。但是用蒽醌法工艺比较复杂。

3. 异丙醇法

异丙醇法是以过氧化物为诱发剂，用空气或氧气对异丙醇进行氧化，生成过氧化氢和丙酮，再进行净化生产。此种方法在生产过氧化氢的同时，可以副产丙酮。氧化气体为空气，不需要任何催化剂，属自动氧化。生成的过氧化氢和有机酸等可加快氧化速率，氧化温度 90～ 140 ℃，压力 115 ～ 210 MPa。为了抑制过氧化氢的分解从而提高收率，需要加入稳定剂。

采用该方法时，如果生产具备一定规模，H_2O_2 的成本有可能降低，但是要求联产的丙酮与 H_2O_2 在需求上相匹配。此外，需要消耗大量的异丙醇，其来源要有保证，虽可将丙酮加氢重新回收，但未必经济。异丙醇法制过氧化氢方法没有实现工业化，目前已经被淘汰。

4. 氢氧直接合成法

由氢氧化合制备过氧化氢是一种具有环保意义的最直接、最简捷和最经济的合成方法，此方法除去了蒽醌法需要的许多设备和原料，装置费用可以比蒽醌法减少 50%，产品成本也显著降低。但是氢氧直接合成法有两个主要弊端。第一，H_2 和 O_2 在一个很大的浓度范围内容易爆炸，因此需要调整 H_2 和 O_2 的比例，或者在反应物中加入稀释剂，如 N_2、CO_2 或 Ar。这些都会影响合成反

亚太浆纸论坛 www.paperasia.com

应，限制反应物的浓度；第二，在催化剂的选择上，一般用于生产过氧化氢的催化剂同时也很容易使氢气氧化成水，或者使过氧化氢分解。因此安全隐患成为制约氢氧直接合成法制过氧化氢的主要因素，对生产工艺以及设备的要求很苛刻，最终难以达到降低生产成本的目的。可见，此种合成方法一时还难以实现工业化，需要做进一步的改进，目前正在开发中。

5. 阴极阳极还原法

阴极阳极还原法是在 1882 年由 Traube 发明的。20 世纪 70 年代后，经过研究改进，已经取得较大的进展。其工艺是在含强碱性电解液的电解槽中使氧在阴极还原成羟基离子，然后再于回收装置中转变成 H_2O_2。反应式为：

阴极反应　　$0.5O_2 + H_2O + 2e \longrightarrow HO_2^- + OH^-$

阳极反应　　$2OH^- - 2e \longrightarrow 0.5O_2 + H_2O$

总 反 应　　$2OH^- + 0.5O_2 \longrightarrow HO_2^-$

通常借助钙盐的沉淀作用回收 H_2O_2 生成过氧化钙，经过滤、分离再以 CO_2 分解，即得到 H_2O_2 和碳酸钙；分出的钙盐经煅烧处理，还可以产生 CO_2 和氧化钙，加以循环利用。从电解槽阴极流出的电解液中含有浓度为 0.5 ～ 1.0mol/L 的羟基离子，同时还含有一定量的碱，经过回收处理后可以得到质量分数为10%～30%的 H_2O_2 水溶液。

该方法优点是装置费用低，产品成本比较低，几乎与蒽醌法相当；但是产品为含碱的 H_2O_2 水溶液，且浓度偏低。

有关过氧化氢的制备方法研究一直在探索新的经济合理、环保、高效的途径，也有其他方法的相关报道，例如一氧化碳制备法、锰催化法、真空富集法等，这些方法针对制备的某部分问题进行改进，都取得了一定的进步，但是由于原料、设备、成本等原因，还没得到生产应用。

亚太浆纸论坛www.paperweb.com

3.2.2.3 过氧化氢漂白的作用原理

1. 过氧化氢漂白的木素反应

对于不同的纸浆，过氧化氢漂白的反应机理一般相同，两个主要反应是发色团的消除和形成，两者是竞争反应，白度的增加或损失由优胜反应决定；同时，漂白反应过程中也有与酚型木素发生自动氧化反应，使其碎解而溶出。

发色团的消除反应，在过氧化氢漂白期间主要是指迈克尔加成(Michael addition)反应。过氧化氢在碱性条件下降解离为过羟阴离子。过羟阴离子是一个强的亲核试剂，具有相当强的反应性。木素在常规过氧化氢漂白条件下的反应主要是过羟阴离子与木素的反应，其中一个重要反应就是过羟阴离子在共轭羰基结构和侧链烯酮结构上加成，其过程涉及有机过羟阴离子的形成，它通过碳-碳键的断裂而重排，这种断裂可能打开芳香环，允许它们能通过迈克尔加成反应进一步降解为低分子量的碳酸结构。这些反应有益于破坏发色团。且过氧化氢与木素的反应是不可逆的，因而导致存在于木素分子中的大多数发色团永久消除。

发色团的形成效应，在过氧化氢漂白过程中，除了发色团的消除和木素大分子的降解反应外，还可能形成一些发色团，主要包括达金反应(Dakin reaction)和类达金反应(Dakin - like reaction)。达金反应是过羟阴离子与木素反应可能生产发生结构，涉及过羟阴离子在α-羰基上的加成、重排和侧链断裂，生成甲氧基氢醌，它在氧存在下被氧化成醌的发色团。类达金反应是当酚型木素结构含有α-羟基时，可能发生的反应。该反应开始于苯氧自由基的形成，超氧化物在C-位加到苯氧自由基上形成烷基过羟阴离子，它能分解形成对苯醌。

酚型木素碎解反应是酚型木素结构通过自动氧化反应实现。其反应过程是开始氧或羟自由基从苯氧化物离子中提取电子形成了苯氧自由基，其通过共振产生了几个反应部位。苯氧自由基的

亚太浆纸论坛www.paperchina.com

各种形式与超氧自由基或氧反应形成过羟阴离子，这些阴离子能与羰基或插烯碳反应形成环状过氧化氢结构，此步的重排导致氧杂环丙烷、粘康酸和羰基结构形成，这些结构可进一步由氧和羟阴离子降解为低相对分子质量的羧酸和甲醇。

2. 过氧化氢漂白的碳水化合物反应

在过氧化氢漂白的碱性条件下，会发生碳水化合物的剥皮反应和终止反应，同时还可能氧化纤维素的伯或仲醇基团为羧基的几个反应物种(超氧自由基和羟自由基、羟阴离子和过羟阴离子)。

剥皮/终止反应是在硫酸盐制浆或漂白期间的强碱性条件下发生的反应。实际的剥皮反应涉及在纤维素的还原末端位的一种逐步的解聚；该反应产生单糖，它遭到二苯乙醇酸重排形成异变糖酸；此反应也在剩下的纤维素聚合物上形成一个新的还原末端，它能遭受进一步的剥皮反应，这种剥皮反应在纤维素上继续直到在还原末端羧基的导入；当形成的二酮通过二苯乙醇酸重排产生在纤维素末端一个羟基时，终止反应发生。

纤维素的氧/过氧化氢氧化，该反应从羟自由基的提取和随后的氧加成开始；质子和超氧自由基的损失产生羰基，它能遭受 β-烷氧基消除或二酮结构的进一步氧化；这种 β-烷氧基反应导致链的断裂产生二羰基结构，它能进一步氧化为所希望的二羧基结构。竞争反应涉及在消除反应之前与羰基相邻的羟基被氧化，这个反应也导致二酮结构生成，它在无链断裂发生时进一步氧化生成二羧基。

3.2.3 氧

氧漂亦称为氧气漂白、氧碱漂白、氧脱木素等。有关氧漂的研究也较早，20 世纪 50 年代已经有了实际应用，到 20 世纪 80 年代有了突破发展，到现阶段已有了较成熟的发展。

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

3.2.3.1 氧的性质

氧在常温下为无色、无臭、无味的气体，液化后呈蓝色。氧的分子式为 O_2，相对分子质量为 32.0，熔点(101.325kPa)为－218.8℃，沸点(101.325kPa)为－183.0℃，液体密度(90.18kPa，101.325kPa)为 1141kg/m³，气体密度(0℃，101.325kPa)为 1.4289kg/m³，临界温度为－118.6℃，临界压力为 5043kPa。氧微溶于水、酒精等。

氧是空气的主要成分，占空气成分的 21.0%，是一切动植物内的组成成分，参与有机体内的各种代谢过程，是生命活动必不可缺的元素之一。氧化学性质比较活泼，本身不能燃烧，是常用的阻燃剂。它在氧化反应中提供氧，能参与多种元素化合发生出光和热，具有氧化性，也是常见的氧化剂。需要注意的是，当氧与易氧化物质反应产生的热积蓄到一定程度时就会自燃；当氧的浓度增加时火焰温度和火焰长度增加，可燃物的着火温度下降；氧与氢的混合气体具有爆炸性，达到一定浓度就会爆炸；液氧和有机物及其他易燃烧物质共存时，特别是在高压下，也具有爆炸性；人体需要的氧也要有一定的浓度，其浓度过高或过低都会对人体有害，过高的氧浓度会引起“氧中毒”。

针对氧的性质，氧的存放和运输要采取安全措施。氧可用杜瓦瓶或槽车储运，且必须与可燃物隔绝，避免受热，槽车最好放于室外。氧无腐蚀性，但是避免使用铝合金容器；有水分时，氧对金属有腐蚀作用，对装置都应先除水分。使用的材料有不锈钢、铜、铜合金、镍、镍合金、玻璃等材料；避免使用碳钢和低合金钢；可以使用聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯等聚合体和氟橡胶，避免使用聚乙烯和聚丙烯等可燃材料。

氧漂白的优点：①改进漂白过程效率，实现了较短的漂序；②降低后续漂白段的漂白化学品消耗；③废液中无氯离子，且可以通过硫酸盐回收系统处理，减缓环境压力；④与二氧化氯和过氧化氢相比，氧漂较经济；⑤氧漂与无氯漂白技术相容，属于清洁漂白

亚太浆纸论坛 www.apppweb.com

新技术，适应未来的发展趋势。但是氧漂也存在对高强度纸浆脱木素能力有限、高压氧漂的投资等问题。

3.2.3.2 氧的制备

氧气的制备方法大致可分为：化学法、电解法、吸附法和深冷空分法。由工业生产的自身经济、高效特点的要求，工业生产常用的制备方法为吸附法和深冷空分法。

1. 变压吸附法制氧。变压吸附法采用变压吸附气体分离技术(PSA)，利用气体在不同的压力下在不同分子筛中吸附能力不同，而对气体进行分离的一种非低温气体分离技术。其应用原理是：在环境温度下，利用空气中的氮气和氧气在分子筛上的吸附性能不同(氧气能通过而氮气被吸收)，对两者进行分离获取富氧产品。其制取的氧气纯度可达 90%～95%。

变压吸附制氧流程为：原料空气经空气压缩机压缩至 0.6～0.8MPa，经除油、除水及除尘处理，进入由两个装置分子筛(常用沸石分子筛)的吸附塔组成的变压吸附装置，氮气被分子筛吸附，氧气则不断通过分子筛在吸附塔顶部富集，作为成品气由变压吸附装置上部排出，送入氧气罐。注意，分子筛有一个饱和程度，饱和的分子筛需进行再生，其再生过程是通过一个压力释放系统或真空泵实现的。目前四川、新疆、山东等纸厂都有了配套设备。

2. 深冷空分法制氧

深冷空分法制氧原理：将空气压缩、冷却、净化和换热后液化，利用氧组分与氮组分沸点温度的不同(在大气压下氧沸点为－183.0℃，氮沸点为－193.8℃)而制得。在蒸气与液体经过塔板接触时，高沸点的氧组分不断从蒸气中冷凝而进入液体，低沸点的氮组分不断从液体中蒸发而变成蒸气，使下行液体的含氧量越来越高，上升蒸气的含氮量越来越高，达到空气分离为氧、氮的目的。

深冷空分法制氧系统工艺流程：原料空气经空气压缩机压缩至 0.8MPa，经过冷冻机组冷却至 5℃，分离掉游离水后进入分子

亚太浆纸论坛www.maipaw.com

筛纯化器，清除水、二氧化碳及乙炔等碳氢化合物，净化后的原料空气进入主换热器与返流的氧气、氮气、液氮进行热交换，并从主换热器中抽取一部分原料空气去膨胀机膨胀，以获得冷量，然后送至上塔参加精馏，另一部分原料空气由主换热器冷端经节流后进入下塔参加精馏。原料空气在上下塔中进行精馏后分离为产品氮气和氧气。目前国内海南有规模较大的该设备。

两种方法在设备及土建投资基本相当，变压吸附法制氧运行费用较高，但安装、管理、维护的技术要求低，而深冷空分法制氧运行费用较低，但安装、管理、维护技术要求较高，所以实际生产中具体选用哪种方式，应根据实际需要，进行技术、经济综合分析考虑。根据文献报道，一般中小型机组产氧量小于等于 200m³/h 或对氧气纯度要求不高(小于 95%)的多采用变压吸附法制氧，当产氧量大于 300m³/h 或对氧气纯度要求较高(大于等于 96%)的多采用深冷空分法制氧。

3.2.3.3 氧漂作用原理

1. 氧漂过程中的脱木素作用

关于氧漂过程中的脱木素作用还没有定论，因为木素是非均质的，并由各种化学结构组成，因此木素的反应也很复杂；而且很多的氧物种共存增加了木素反应的复杂程度。很多学者都是通过木素模型物进行分析的，也有学者应用 γ 射线辐射、紫外线照射等方式研究木素与氧的反应途径，他们各自的侧重点不同，但是大多是木素与氧物种的羟基化、羟基取代(脱烷氧基化)、侧链氧化、侧链断裂、醚键断裂、芳环断裂和氧化耦合等典型反应类型中的一种或几种。

2. 氧漂过程中的碳水化合物降解作用

氧漂过程中的碳水化合物降解作用主要包括随机链断裂和末端“剥皮”反应两种类型。其中随机链断裂占有更重要的地位，其是在主链的任一点发生断裂，降低碳水化合物的分子量，能降低纤

亚太浆纸论坛 www.apppaper.com

维素的特性黏度。而“剥皮”反应是在碳水化合物链的醛末端发生反应，导致在链的末端上的糖单元受到攻击并连续脱除。

3.2.3.4　氧漂白流程

氧气漂白通常用于 MOW 浆，一般在加压漂白塔中进行，也可在脱墨前进行氧预处理，可与 H_2O_2 配合使用。氧气漂白需要高温和一定的压力，漂白过程中伴有得率损失。目前最常用的 Oxypro (OR)漂白法的工艺流程如图 3-1 所示。

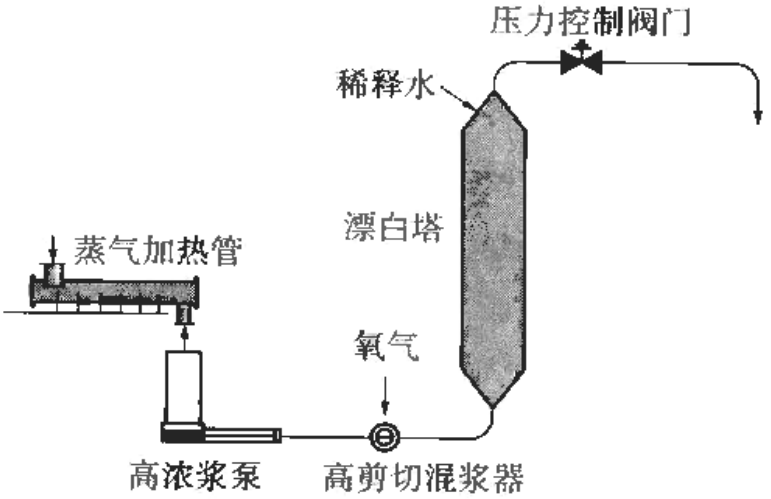


图 3-1　氧漂白流程图

3.2.4　臭氧

臭氧漂白的研究开始较早，但是真正用做漂白剂是 20 世纪 70 年代，由于其一系列的优点，被称为漂白的“明日之星”。

3.2.4.1　臭氧的性质

臭氧是氧的同素异形体，分子式为 O_3，在室温下是淡蓝色并在 220～290nm 的范围吸收紫外辐射的易爆气体。它是一个具有 116.8°键角和 12.78nm 原子间距离的弯曲分子。臭氧熔点是 −193.0℃，沸点是 −112.0℃。臭氧在 20℃水溶液中的溶解度是

亚太浆纸论坛 www.apjpaper.com

14mmol/L，更易溶于有机溶剂，是疏水分子。在较高的浓度下臭氧易爆炸，低浓度则相对稳定。臭氧具有很强的氧化性，能与烯烃的双键结合，与芳香族的苯酚、木素等作用，能与杂环化合物、蛋白质等反应，具有脱色、脱臭作用，是强氧化剂，也是优良的漂白剂。需要注意的是，臭氧在低浓度时对人体有利，但浓度过高会引起人体不适，如头疼、呼吸刺激等。一般空气中臭氧浓度为 0.1mL/m^3 时，喉咙就会有不适感。

臭氧用于纸浆漂白的优点：①臭氧是高效的漂白剂，适应性强，可用于多种纸浆漂白；②臭氧漂白温度低、时间短、效率高；③漂后溶解物仅为木素和碳水化合物的降解产物，使废水的污染程度降低。

3.2.4.2 臭氧的制备

实际生产应用的臭氧主要采用无声放电法、电解法和紫外线法等方法来制备，其中工业上应用最为广泛的方法是无声放电法。

无声放电法又称电晕放电法或介质阻挡放电法，是将干燥的含氧气体通过电晕放电区产生臭氧的方法。常用的原料有氧气，空气，含氧、氮、二氧化碳、氩等其他稀释气体的循环气体。其基本原理是：电场内气体先电离，产生一定数量带有一定能量的电子；然后，电子碰撞氧分子，产生自由氧原子；接着，氧原子、氧分子在中间物质 M（气体中除氧以外的其他气体分子）的作用下，通过三体碰撞反应形成臭氧；同时，原子氧和电子也同臭氧反应形成氧。

3.2.4.3 臭氧漂白过程中的作用原理

关于臭氧脱木素的机理没有定论，不同学者应用模型化合物、分离木素和化学机械浆的研究，提出了不同的反应机理，主要是离子机理和自由基机理。

离子机理主要基于木素结构单元芳香环的亲电取代反应、木素结构单元芳香环的加成反应、臭氧与木素侧链双键的反应、木素侧链醇羟基、醚和醛的臭氧反应和木素侧链的断裂。木素结构单

亚太浆纸论坛 www.hpxyeah.com

元芳香环的亲电取代反应和加成反应分别应用于臭氧与木素结构单元的芳香环发生亲电取代反应和加成反应；臭氧与木素侧链双键的反应，是通过裂解-化合过程，最后形成环氧化合物；木素侧链醇羟基、醚和醛的臭氧反应应用的是亲电试剂臭氧的插入反应，臭氧插入到醇、醛、醚的C—H键，从而形成氢氧化物；木素侧链的断裂是臭氧使木素侧链在α位断裂引起，在α引入醛基，醛基再进一步反应形成羧基。

自由基机理应用的是臭氧在水中分解形成羟基自由基，反应被自由基催化。

臭氧作为漂白剂正处于快速发展阶段，相应的应用机理都需深入研究。现阶段臭氧漂白的应用还较有限，大规模的应用是20世纪90年代在美国臭氧漂白硫酸盐纸浆厂的成立。

3.2.5 保险粉

保险粉($Na_2S_2O_4$)是最常用的废纸浆还原性漂剂。保险粉溶液不稳定，在空气中容易分解，工厂一般现场制备。国际上有2种现场制备保险粉溶液的专利方法，一种是美国Morton公司的方法，该专利溶液称Borol溶液；另一种是芬兰化学公司(Finnish Chemical Oy)的方法，该专利溶液称Borino溶液。Borol和Borino溶液都是$NaBH_4$的碱性溶液，在碱性条件下和SO_2反应生成保险粉。制备流程如图3-2所示。

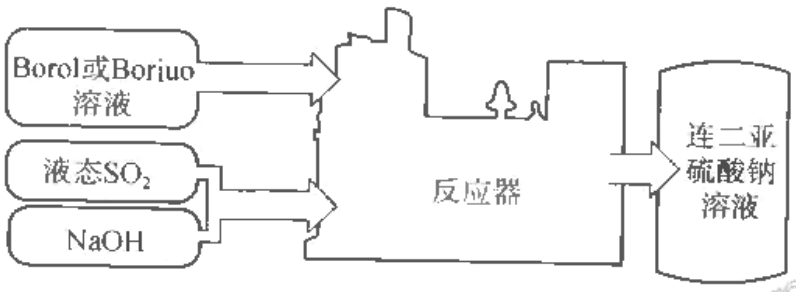


图3-2 现场制备保险粉的流程

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

$Na_2S_2O_4$可用于ONP和MOW浆的漂白。漂白ONP浆时，通常在碎浆机、热分散机或搓揉机处加入。ONP浆和MOW浆都可以采用在线管道漂白或在单独的漂白塔或储浆池中漂白。$Na_2S_2O_4$漂白流程如图3-3所示。

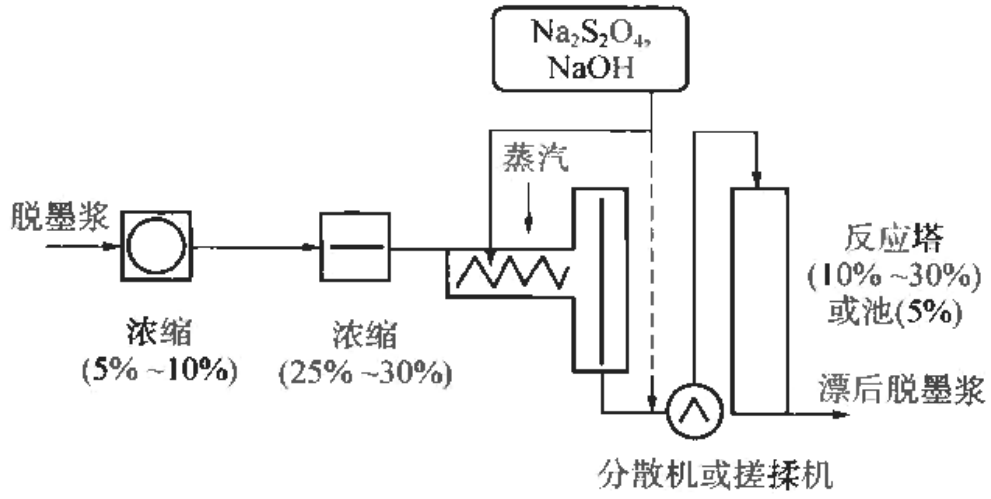


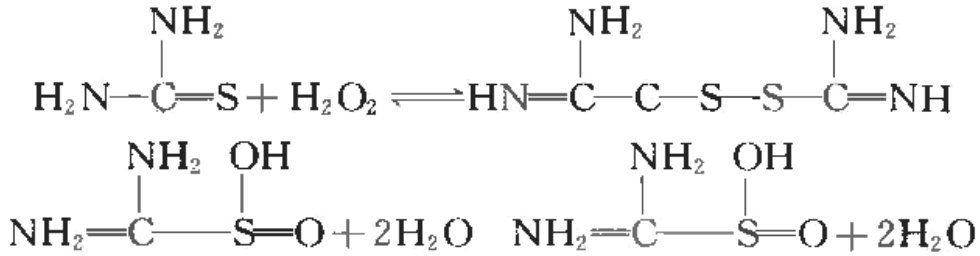
图3-3 保险粉漂白流程

3.2.6 FAS

FAS即二氧化硫脲，又名甲眯亚磺酸，白色粉末，无嗅，非常稳定。FAS本身既不是氧化剂也不是还原剂，只有与NaOH反应生成具有较高还原电位的亚磺酸时才具有较高的漂白和脱色能力。广泛应用于废纸浆的漂白，FAS漂白能彻底破坏偶氮染料，减少醌结构数量，使发色基团脱色。

二氧化硫脲的合成路线有三种，臭氧和硫脲为原料制备，以氰氨化钙、硫化氨和双氧水为原料的制备，以硫脲和双氧水为原料的制备，后者的原料易得，制备简单，工业上较多采用。反应分为两步，第一步生成甲醚化二硫，第二步才为二氧化硫脲，第一步反应和总反应如下。

亚太浆纸论坛www.maxyen.com



主要生产工艺为硫脲和双氧水的摩尔比为 1∶2，反应温度 5℃以下，体系 pH 值为 4～5，加入适量的碳酸氢铵、醋酸钾、丙酮等添加剂有利于提高得率。经氧化反应制得二氧化硫脲，后经离心干燥、烘干、计量、包装得到二氧化硫脲成品。

FAS 适用于漂白 ONP 浆，也可将彩色 MOW 漂白到高白度。FAS 的加入点和漂白系统的选择与 $Na_2S_2O_4$ 相同。目前，很多纸厂为防止漂白时氧气的混入而采用后续漂白，最常用的流程如图 3－4 所示。

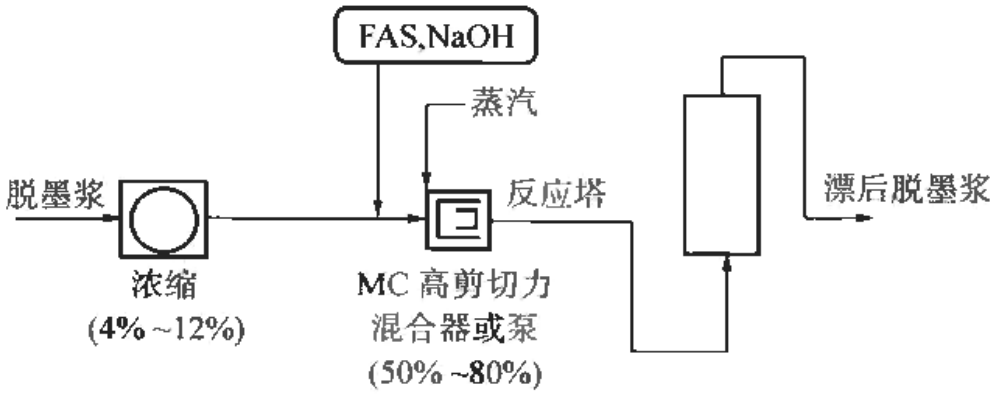


图 3－4　FAS 漂白流程

3.3　废纸浆漂白助剂

漂白助剂是指在漂白过程中，用于提高漂白剂稳定性，减少无效分解或减少纤维素降解，保持漂白后浆强度的化学药品的总称。漂白助剂从化学角度可分为 3 类：①无机漂白助剂，在漂白过程

亚太浆纸论坛 www.hnxyeah.com

中，添加的化学助剂是无机物的称为无机漂白助剂。如硫酸镁、碳酸镁、硅酸钠、五氧化二钒、氯气、氧气、碘化钾、螯合剂、活化剂、硼氢化钾、亚硫酸钠、过氧化氢等。②有机漂白助剂，在漂白过程中，添加的化学助剂是有机物的称为有机漂白助剂。如氨基磺酸、EDTA、尿素等。③生物助剂，在漂白过程中，通过微生物或酶制剂处理来协助纸浆漂白过程，这类微生物或酶制剂称为生物漂白助剂。如木聚糖酶、白腐菌等。

3.3.1 二氧化氯漂白添加的助剂

在二氧化氯的漂白中，增加二氧化氯用量使纸浆白度增高的效应，因生成不活泼的氯酸盐而受到限制，于是可添加助剂-五氧化二钒(V_2O_5)来减少氯酸盐的生成及提高二氧化氯漂白的增白效应。

五氧化二钒，无味、有毒(钒的化合物均有毒)，黄至铁锈色结晶粉末，分子式为 V_2O_5，相对分子量 183.88，相对密度 3.357，熔点 690℃，沸点 1750℃分解；在水中溶解度很小(1 克溶于 125mL 水)，溶于浓酸，生成红至黄色溶液，溶于碱，生成钒酸盐，不溶于醇，溶解时形成稳定气溶胶；非可燃性。但能增加着火强度；不能与三氟化氯、锂、过氧甲酸、(钙＋硫＋水)共存；为两性氧化物(以酸性为主)。

目前，工业上是以含钒铁矿熔炼钢时所获得的富钒炉渣(含 $FeO \cdot V_2O_3$)为原料制取 V_2O_5。其先与纯碱反应：$4FeO \cdot V_2O_3 + 4Na_2CO_3 + 5O_2 = 8NaVO_3 + 2Fe_2O_3 + 4CO_2\uparrow$，然后用水从烧结块中浸出 $NaVO_3$，用酸中和至 pH＝5～6 时加入硫酸铵，调节 pH＝2～3，可析出六聚钒酸铵，再转化为 V_2O_5。

五氧化二钒在二氧化氯漂白的过程中是作为催化剂成分的，具体反应如下：

V_5^+ ＋ 有色物质(木素)→氧化有色物质＋ V_4^+

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

$$6V_4^+ + ClO_3^- + 6H^+ = 6V_5^+ + Cl^- + 3H_2O$$

$$NaClO_3 + 2H^+ + 2Cl^- = NaCl + ClO_2 + \frac{1}{2}Cl_2 + H_2O$$

由上两式可知五氧化二钒具有氧化还原作用，使氯酸盐又生成具有漂白效能的二氧化氯，发挥了氯酸盐的间接漂白作用。

五氧化二钒作为二氧化氯漂白催化剂，在70℃和低pH值(4)时效果较佳。

3.3.2 过氧化氢漂白的助剂

1. 硅酸钠

硅酸钠，在工业上又称水玻璃或泡花碱，是Na_2O和SiO_2按不同的分子比组成，其性质随Na_2O和SiO_2分子比不同而不同。漂白用硅酸钠Na_2O和SiO_2分子比约为1∶3，不含铁离子，耐热、耐碱、耐氧化，价廉易得。

硅酸钠对过氧化氢漂白的作用主要表现为两个方面：①硅酸钠对过氧化氢漂液pH有缓冲作用。因为过氧化氢漂白时要加入一定的碱，使其分解成有效的漂白离子(HOO^-)，但是碱不能过量，否则，过氧化氢过度分解反而不利于漂白，过氧化氢漂白的pH要控制在10.5～11.0范围内。硅酸钠对过氧化氢漂液的缓冲作用，利用的是硅酸钠可以与过多的氢氧化钠结合，补充不足的氢氧化钠，从而保持漂液的pH稳定，保证漂白效果。②硅酸钠可以抑制双氧水的无效分解。过氧化氢的无效分解指过氧化氢易受某些金属离子(Cu^{2+}、Fe^{3+}、Mn^{2+}等)的催化影响，使分解产生O_2、$HO\cdot$和H_2O等，这种分解使过氧化氢漂白效率降低。硅酸钠和Mg^{2+}可形成硅酸镁胶体悬浮物，其具有多孔性海绵状结构，能吸收重金属离子和其他杂质，从而抑制了重金属离子的催化作用，抑制了双氧水的无效分解，稳定双氧水漂液。

亚太浆纸论坛www.maneam.com

2. 硫酸镁

硫酸镁，分子式为 $MgSO_4$，通常泛指七水硫酸镁（$MgSO_4 \cdot 7H_2O$），属斜方晶系，四角粒状或菱形晶体，无色、透明，集合体为白色、玫瑰色或绿色玻璃光泽。形状有纤维状、针状、粒状、块状或粉末，无臭，清凉，有苦咸味，相对密度为 1.67～1.71，分解温度为 1124℃。易溶于水，慢溶于甘油，微溶于乙醇，水溶液呈中性。其制取方法主要有两种：一是采用硫酸与菱镁矿等含镁矿石反应制取；另一种方法是从海湖苦卤中制取。

$MgSO_4$ 对双氧水漂液也是一种稳定剂，其作用在前一小节已有阐述，因为形成硅酸镁硅胶体，对金属离子有吸附作用。不过单独添加 $MgSO_4$ 也有一定效果，具体理论没有定论。

3.3.3 氧气漂白的助剂

氧气漂白过程中，在脱木素的同时也会造成碳水化合物的降解，特别有金属离子存在时会更严重，为减少碳水化合物的降解，氧漂时常加入一些助剂。常用的有镁盐或镁盐混合物和碘化钾。

碘化钾，分子式为 KI，无色或白色立方晶体、无臭，有浓苦咸味，在空气中易游离出碘即呈黄色。溶于乙醇、丙酮、甲醇、甘油和液氯，微溶于乙醚，易溶于水，溶解时吸热，水溶液呈中性或微酸性。

碘化钾助剂在氧漂时可单独使用，也可以和镁盐联合使用。其作用主要是 I^- 对碳水化合物有较强的稳定性，可以显著降低重金属离子的催化作用，但是碘化钾同时降低了木素脱除率。

3.3.4 臭氧漂白的助剂

臭氧漂白时，既能氧化脱除木素，又能氧化碳水化合物，同时降低了纸浆的强度、黏度和得率。因此臭氧漂白需要添加能阻止

亚太浆纸论坛 www.apppweah.com

碳水化合物氧化的助剂，常用的有甲醇、二甲亚砜、二甲基酰胺或脲-甲醇化合物和乙酸或硫酸等。

甲醇、二甲亚砜、二甲基酰胺或脲-甲醇化合物，这些化合物可以在臭氧漂白时保护碳水化合物不受降解，但是这些化合物用量大，并不适合于工业应用。

乙酸或硫酸，可以提供 H^+。在酸性条件下，臭氧漂白脱木素效果较好，白度较高。添加乙酸或硫酸，可以保证臭氧漂白的酸性环境，还可以明显提高纸浆白度，并降低卡伯值。

3.3.5 螯合剂

螯合剂，是一种有机配合物，分子中金属离子连接非金属原子(N、C、O 等)形成具有配位共价键的杂环，非金属原子被配位键与金属离子结合。螯合剂是一类物质的总称，有上百种物质。在造纸工业中常用的主要有乙二胺四乙酸(EDTA)、二乙烯酸胺五乙酸(DTPA)、三聚磷酸钠(STPP)和氮三乙酸(NAT)等。不同的螯合剂、不同的螯合效果均不同。中心金属离子的电荷越大，半径越小，生成的螯合物越稳定，则优先螯合，常用的是 DTPA 和 EDTA。DTPA 和 EDTA 本身没有显著的毒性，但需注意的是，他们对生物稳定，会对环境产生一些不良影响。

螯合剂的螯合作用是螯合剂与金属离子结合形成稳定的环状结构，其作用与硅酸镁胶体的作用具有相似性，可吸附金属离子，从而抑制碳水化合物的降解，并可以保护漂白剂，保证漂白效果。螯合剂可应用于不同漂白剂的漂白中，如氧漂、过氧化氢漂等，在氧漂中保护碳水化合物不受降解，而在过氧化氢漂白中则保护过氧化氢漂白剂不受分解。螯合剂一般是在漂白之前加入，单独作为一段螯合处理(Q)，也可以在漂白过程中加入。

亚太浆纸论坛www.maxyear.com

3.3.6 活化剂

活化剂是一种为提高漂白效果，在漂白前进行处理而加入的物质，是一类物种的总称。常用的有高锰酸钾、酸性双氧水、硝酸与硝酸钠配合液和硫酸等。这些活化剂的共性是对漂白具有强化作用，而在一定条件下，对纤维素的降解没有明显的强化作用。如氧脱木素时添加高锰酸钾或硝酸与硝酸钠配合液可以提高木素脱除率，而对黏度影响不大；过氧化氢漂白时添加高锰酸钾或酸，可取得较好的漂白效果。但是，迄今为止，活化剂不是工业漂白的选择对象，因为一般活化剂需要量大、价格高，实用性不强。

3.3.7 生物助剂

生物助剂是利用微生物或者分泌的酶处理纸浆，达到脱除木素或有利于脱除木素，并改善纸浆的可漂性或提高纸浆的白度的过程，严格来说是生物漂白过程。由于现阶段一般用生物酶作为预处理剂或强化剂使用，从其作用限定，属于漂白的生物助剂。

生物漂白定义起始于 1986 年，芬兰科学家采用木聚糖酶预处理漂白硫酸样木浆，目前木聚糖酶辅助漂白新工艺在外国纸厂已经得到应用。随木聚糖酶发展的还有半纤维素酶（包括木聚糖酶和甘露聚糖酶）、木素酶（包括过氧化物酶、锰过氧化物酶、漆酶）、仿酶化合物等。其中木聚糖酶是严格意义上的助酶，也是迄今研究最多、最广泛、最深入的漂白生物助剂，而木素酶可以直接降解木素，有望成为新型的漂白剂。

木聚糖酶（X），包括内切 β－1，4－木聚糖酶、外切 β－1，4－木聚糖酶和 β－木糖苷酶，分别作用于 β－1，4－木聚糖主链的内部切割木糖苷键，木聚糖和木寡糖的非还原端和木寡糖残基，产物分别为木寡糖、木糖和木糖残基。狭义的木聚糖酶仅限于内切 β－1，4

亚太浆纸论坛 www.paper.com

-木聚糖酶。

木聚糖酶对纸浆的作用，主要是催化水解木聚糖和 LCC，使之溶出并使纤维壁显多孔状，有利于后续漂白时木素的溶出。其可以改变漂白性能，减少后续漂白化学漂剂的用量，从而减轻漂白废水的污染负荷。

3.4 胶粘物控制剂

胶粘物是在废纸中由于其黏性或趋向于形成聚集体而导致在造纸过程中出现沉积物问题的物质。这些物质混入纸浆中在各个工序中都会发生沉淀，对纸机、加工设备和成纸的使用都可能造成影响。若胶粘杂质在成形网、毛布和压辊、刮刀及烘缸等表面沉积，将会影响纸机的运转性能，纸页质量也因此下降，常常出现洞眼、色斑并导致纸页的外观欠佳。如果胶粘杂质沉积在纸页的表面则会影响涂层的黏着、纸页的适印性能并有可能出现与周围纸页黏附，加工时断裂。造成纸机的运行障碍和纸产品的质量问题。

生产中发现去除废纸中胶粘物的方法通常有 3 种：机械控制、化学控制、生物控制。由于废纸往往含有多种潜在胶粘物，在废纸制浆过程中很难依靠单一的处理方法将胶粘物彻底去除，在实际生产中经常采用多种方法相结合的处理程序。机械控制方法主要包括筛选、净化、洗涤、热分散、揉搓处理等。这里主要介绍后两种。

所谓化学法处理技术就是往再生浆中添加胶粘物控制剂，使胶粘物溶解或分散，或保持分散状态，或降低黏性，使胶粘物吸附在纤维上并被抄进纸页中，从而脱离纸浆系统和白水系统。

常用的胶粘物控制剂分类如表 3-7 所示。

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

表 3-7 常用胶粘物控制剂分类

控制剂	类型	组成	作用
有机系	吸附	阳离子型高分子，阳离子型表面活性剂	留着热熔物
	分散	高分子聚合物，非离子型，阴离子型表面活性剂	热熔胶亲水化保护胶体
	溶解	有机溶剂，非离子型，阳离子型表面活性剂	热熔胶的溶解乳化
无机系	吸附	滑石粉，膨润土	降低热熔胶粘性
生物酶	分解	生物酶	分解热熔胶

生物处理即采用生物酶的方法使胶粘物失去粘性。对胶粘物化学组成的研究表明：绝大多数胶粘物都含有大量能将胶粘物的基本结构组分连接在一起的酯键。据此，人们开发出了一系列独特的用于胶粘物控制的专利酯类酶制剂。如 Optimyze 产品系列含有能将各种胶粘物分解成较小组分的脂类酶。用 Optimyze 控制胶粘物的最大优点是酯键一旦断裂，胶粘物的基本组分降低了粘性就很难在系统中重新聚合。由于酶是生物催化剂，所以用 Optimyze 控制胶粘物还具有高效、快速、专一性强等特点，同时对环境没有任何负面影响。

以下就 Optimyze 525 产品在南方某大型纸厂的应用情况进行说明。

实验室评估结果显示：Optimyze 525 能显著降低脱墨线浆料中的胶粘物数量，降幅分别如表 3-8 所示。

根据分析数据和积累的实际使用经验，在实验室评估中，Optimyze 处理能使胶粘物降低 20% 以上，实际使用时获得了明显的效果。

亚太浆纸论坛www.maxy.com

表 3-8

样品	胶粘物浓度/（ppm）	去除率/(%)
短纤空白	1.7	
短纤 0.2 kg/T	1.3	23.5%
短纤 0.4 kg/T	0.8	52.9%
中纤空白	7.6	
中纤 0.2 kg/T	5.4	28.9%
中纤 0.4 kg/T	4.7	52.9%
长纤空白	6.1	
长纤 0.2 kg/T	4.5	26.2%
长纤 0.4 kg/T	3.2	47.5%

虽然酶在催化化学反应的过程中自身并不被消耗，但其活力却会随时间而下降。影响酶活力的因素有很多，如 pH 值、温度和其他影响酶活力的化学品。实际应用中，这就意味着所有酶必须有合适的 pH 值、温度和作用时间才能发挥有效的催化作用。也意味着为了保持酶的有效浓度连续应用是必须的：应用系统温度：25～60℃；作用时间至少 45 min；应用系统 pH：6.0～9.5；浆样中氧化性化学品残留量尽可能低于 500ppm。

控制剂添加点为卸浆池，备用添加点为各浆线多圆盘出口。

添加方式：必须采用连续添加的方式维持系统中 Optimyze 525 的有效浓度。为减少因浆线停机而引起的药品浪费，节约处理成本，应将 Optimyze 525 的添加泵与有关浆池电机连锁。

添加量：因纸机生产量而定，如纸机每天产量为 1200 吨。结合纸机的实际情况及胶粘物所引起的问题，Optimyze 525 的平均用量为 0.15 kg/t 浆。

$$1200\ \text{t/d} \times 0.15\ \text{kg/t} = 180\ \text{kg/d}$$

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

即每天消耗 Optimyze 525 约 180 kg。吨浆的处理成本在 3 美元左右。

添加后效果：胶粘物生物控制剂的应用提高了纸机运行效率、成纸品质、系统清洁程度，减少了废纸浆中胶粘物数量。

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

4 填 料

4.1 填料概述

填料是抄纸前向浆料中加入不溶于水或不易溶于水的矿物性粉末物质或合成填料粉末物质。造纸工业最常用的五大类填料是研磨碳酸钙(GCC)、沉淀碳酸钙(PCC)、高岭土、煅烧高岭土和滑石粉。添加填料的主要目的是改善纸张的光学性能、外观、印刷性能和节约纤维用量。

加填能提高纸的不透明度和白度,改善纸的外观,减少纸的透印现象,达到改变纸的光学性能和外观的目的。

加填可以改善纸的平滑度和匀度,增加纸的柔韧性,提高纸的吸墨性能,使纸张具有更好的适应性能,降低了纸张的变形性,达到改善纸的印刷性能的目的。

加填可以满足纸张某些特殊性要求。如卷烟纸加入碳酸钙填料,不仅可以提高不透明度和白度,而且改进了纸的透气性,调节燃烧速度,使纸与烟草的燃烧速度相适应。又如导电纸加入碳黑可获得导电性。替代3%~30%的造纸纤维,降低生产成本。

本节介绍几种主要填料的主要指标、生产方法、化学物理特性及应用,另外介绍造纸用填料的最新发展动向。

4.1.1 填料的主要指标

填料的主要指标包括白度、折射指数、粒度、粒子形态、比表面积、磨耗等。

亚太浆纸论坛www.paperweah.com

1. 白度

白度是造纸用填料的主要性能，表示对光的反射程度。测量方法有两种：一是采用混合光（可见光）作为入射光的反射程度测量法；另一种是采用单一波长光作为入射光的反射程度测量法，前者一般称为白度，后者则称为亮度。白度和亮度一般互相通用。对于造纸填料而言，白度值越高效果越好。

表 4-1 几种典型的填料白度

填料名称	白度/%	填料名称	白度/%
填料高岭土	78～90	二氧化钛（金红石）	98～100
煅烧高岭土	90～95	滑石粉	85～90
重质碳酸钙	80～95	沉淀二氧化硅	93～99
沉淀碳酸钙	96～100	三水合铝	97～100
二氧化钛（锐钛矿）	98～100		

2. 折射指数

填料折射率（n）是指光线在填料中的传播速度与在空气中传播速度之比。

$$n = c_x / c_a$$

式中，c_x 为光在所用填料中的传播速度；c_a 为光在空气中的传播速度。

颜料折射率可以反映出颜料的光遮盖能力，直接影响成纸的白度和不透明度，折射率高的填料，成纸白度高，不透明度好。一般常用白色填料的折射率为 1.5～1.6，二氧化钛的折射率则高达 2.5～2.7。采用二氧化钛作为填料可获得很好的白度和不透明度。

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

表 4-2 几种典型的填料折射指数

填料名称	折射指数	填料名称	折射指数
填料高岭土	1.57	沉淀二氧化硅	1.55
煅烧高岭土	1.6	空气	1.0
重质碳酸钙	1.59	水	1.33
沉淀碳酸钙	1.59	纤维素	1.53
二氧化钛(锐钛矿)	2.55	淀粉	1.53
二氧化钛(金红石)	2.76	石蜡	1.43

3. 散射系数

光作用于纸张时产生三种结果:一是光的反射,二是光的吸收,三是光的透过,相应地产生纸的颜色、亮度、不透明度、光泽度。填料光散射系数表示光强度由于反射引起的减少,用下式表示:(当 W 趋向 0 时)

$$S = \sum (I_R + I)/W$$

式中,S 为光散射系数,cm^2/g;I 为入射光能量;I_R 为反射光能量;W 为纸的克重,g/cm^2。

填料散射力是颜料散射入射光的能力,因此加入这种颜料后,纸张具有不透明度和亮度。

表 4-3 典型填料光散射系数

填料名称	散射系数/($cm^2 \cdot g^{-1}$)
填料高岭土	1100～1200
煅烧高岭土	2600～3000
重质碳酸钙	1400～1700
沉淀碳酸钙	2200～2700
二氧化钛	4500～6000
漂白化学浆	220～350
机械浆	500～750

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

散射系数影响的因素与粒度的折射指数有关。当填料粒子尺寸为入射光波长的一半时，光散射最强。填料的折光指数越大，光散射也越大。组成物质的两种材料折光指数相差越大，光散射也越大。

4. 颗粒形状

填料颗粒形状有多种，有片状（如高岭土和滑石粉），也有不规则形状（如 GCC），偏三角面体、多斜方形、菱形、针尖状（如 PCC），还有球形（如二氧化钛、二氧化硅、塑料颜料）。不同形态的填料影响加填效果，如成纸松厚度、透气度、光学性能和印刷性能。填料颗粒形状通过影响比表面积影响加填效果。

比表面积是填料的又一特性，它是单位质量填料的颗粒表面积之和，与粒径及分布和粒子形状有关，一般地，较高的比表面积填料可提高纸张印刷性能。

表 4-4 几种典型的填料比表面积

填料名称	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)
填料高岭土	10～25
煅烧高岭土	15～25
重质碳酸钙	2～12
沉淀碳酸钙	5～25
二氧化钛（锐钛矿）	7～12
二氧化钛（金红石）	7～12
滑石粉	9～20
沉淀二氧化硅	45～75
三水合铝	6～8
纤维	1～2

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

5. 粒径

填料的光学性能主要受其粒径及其分布的影响，粒径分布窄的填料光散射效果较好，当粒径为光波长的一半时，光散射效果最佳。由于填料粒子的形状各有不同，最佳散射粒子尺寸也有差别，如平片状高岭土的最佳粒度为 0.7 ～ 1.5μm（当量直径），菱形 PCC 的最佳粒径 0.4 ～ 0.5μm，偏三角形 PCC 则为0.9 ～ 1.5μm，二氧化钛的最佳散射粒径为 0.2 ～ 0.3μm，滑石粉最佳粒径为 1.0 ～1.2μm。

表 4-5 典型填料颗粒尺寸

填料名称	平均颗粒尺寸/μm
填料高岭土	0.2～2.0
煅烧高岭土	0.7～1.5
重质碳酸钙	0.7～3.0
沉淀碳酸钙	0.3～3.0
二氧化钛	0.2～0.4
滑石粉	1.5～10.0

6. 磨耗

磨耗是填料的重要特性之一，高磨耗颜料对纸机成形网、脱水部件、辊子等设备造成损害，其中二氧化硅、石英会引起严重的磨耗问题。

表 4-6 典型填料的磨耗值

填料名称	Einlehner 磨耗值(mg，1 万转)
高岭土	2.3
沉淀碳酸钙	4.3

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

续表 4-6

填料名称	Einlehner 磨耗值(mg,1 万转)
沉淀二氧化硅	4.0
重质碳酸钙	10.5
煅烧高岭土	16.8
二氧化钛	32.5
滑石粉	3～5(174000 转)

以上填料中,磨耗最小的是滑石粉,纯滑石的硬度为 1,是自然界中硬度最小的矿物,但常与杂质一起混入,增加了硬度和磨耗。

4.2 碳酸钙

碳酸钙在自然界中含量巨大,通常以三种岩石形式存在,白垩、石灰石和大理石。碳酸钙在 800～900℃时会分解,产生二氧化碳气体,生成氧化钙。造纸工业中使用的碳酸钙分为两种,即研磨碳酸钙(GCC)和沉淀碳酸钙(PCC),前者又叫重质碳酸钙(重钙),后者又叫轻质碳酸钙(轻钙)。

4.2.1 重质碳酸钙

1. 生产方法

重质碳酸钙的生产方法通常分为干法和湿法两种。

干法生产过程为:首先将采石场运来的方解石、石灰石、白垩等,用破碎机进行粗破碎,再用雷蒙(摆式)磨粉碎得到细石灰石粉,最后用分级机对磨粉进行分级,符合粒度要求的粉末作为产品包装入库,否则返回磨粉机再次磨粉。

亚太浆纸论坛www.inpaper.com

干法生产的特点：①投资较低，且能大量生产质量稳定的产品；②可以针对不同的使用要求，灵活地控制生产条件，用较低的成本生产不同要求的产品；③可以对产品进行表面改性处理，提高产品的使用性能。干法适用于生产平均粒径大于 3μm 的微细重钙，对于 3μm 以下的粉体，在技术上可行，但成本过高，经济上不可行。

湿法生产是将采掘出来的天然碳酸钙矿石经一次、二次粉碎和洗涤，精选后进入湿法研磨设备研磨，再与分散剂混合后二次研磨，经筛选沉淀后得到产品。其生产的特点：①可大规模生产，成本低；②产品质量参数可按产品要求进行调整；③可以达到极细的粒度；④产品运输困难，如将其干燥则投资和生产成本又提高，故湿法产品宜就地生产就地使用。而湿法研磨主要用于生产平均粒径小于 2μm、最大粒径小于 10μm 的填料和涂布级重钙，多应用于造纸和高档涂料。

对造纸用碳酸钙，湿法生产较多，并根据不同的需求采用灵活多样的生产方法。如以下 3 个工艺：

(1)原矿→颚破→雷蒙磨→湿法搅拌磨→过筛→干燥→活化→装袋(填料级重钙)。

(2)原矿→颚破→雷蒙磨→湿法搅拌磨或剥片机(间歇、多段或循环)→过筛(造纸涂布级重钙浆料)。

(3)原矿→颚破→雷蒙磨→湿法搅拌磨或剥片机(间歇、多段或循环)→湿法分级机→过筛→干燥→活化→装袋(涂布级重钙)。

工艺(3)流程中加入了湿法超细分级，可及时把合格的产品分出，提高了效率。湿法超细分级设备主要有小直径旋流器、卧式螺旋分级机和碟式分级机，分级后的矿浆浓度较稀，有时加沉降池增浓。该工艺经济指标好，但分级难操作，目前还没有非常有效的湿法超细分级设备。

湿法生产重钙根据所选用工艺的不同，可生产填料级和涂布级两种产品。填料级重钙一般经一次研磨就可达到产品的要求，

亚太浆纸论坛www.paperyeah.com

涂布级重钙需对研磨后的料浆进行再次研磨。另外，湿法生产中，工艺控制相对复杂，应根据原材料、介质、研磨设备、产品用途等来选择合适的生产工艺。

超细重钙从加工方式上讲一般也分为干法和湿法两种。干法生产超细重钙主要采用振动球磨机、高压辊磨机、立式搅拌磨等设备生产，产品细度一般可达到 800～1500 目，通过分级，细度最高可达到 2000 目。湿法生产超细重钙通常采用高速搅拌磨对重钙浆料进行超细研磨，在达到规定细度后，通过干燥粉碎完成超细粉体的加工。在湿法超细重钙中 2 μm 粒径粒子质量分数通常大于 90%。由于生产工艺上存在的差别，湿法、干法超细重钙在物理性能上存在较明显的区别。

(1)细度。湿法超细重钙一般 90%颗粒的粒径可达 2 μm，而干法生产的重钙在最好的情况下只有 60%的粒子的粒径小于或等于 2 μm。

(2)粒径分布。湿法超细重钙粒径分布窄，一般集中在 1.5 μm 以下，粒度分布曲线呈单峰形态；而干法生产的超细重钙的粒度分布曲线为双峰形，粒度分布较宽，且多分布在 1.0～10μm 的范围。

(3)粉体颗粒形态。湿法超细重钙颗粒为球形或近似球形(图 4-1)，而干法生产的重钙多为不定型，颗粒棱角清晰(图 4-2)。

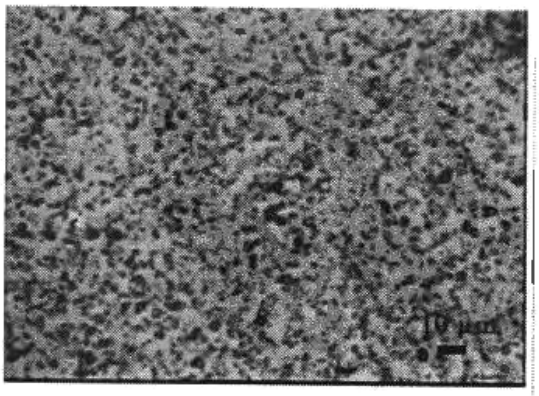


图 4-1 湿法重钙颗粒形态

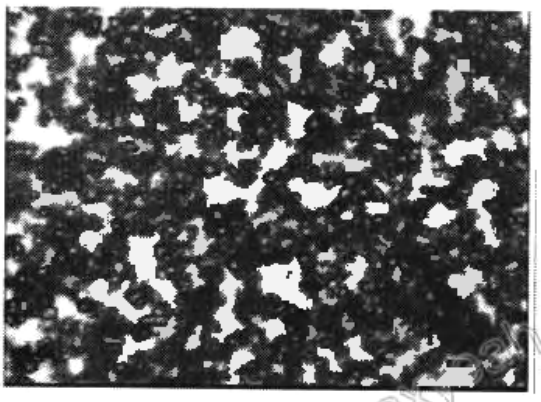


图 4-2 干法重钙颗粒形态

亚太浆纸论坛www.paper.com

由于重钙和轻钙的颗粒形态不相同，这里将轻钙颗粒形态一并比较。湿法超细重钙为球形或近似球形，轻钙则为链状形态(图4-3)。

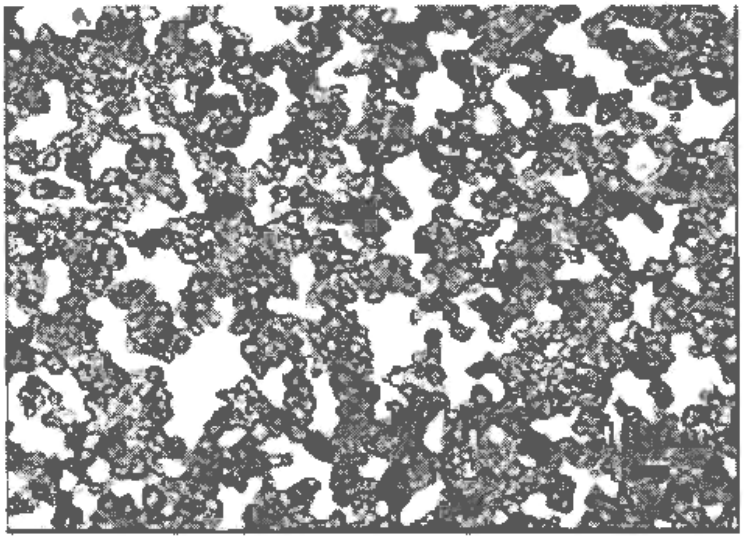


图4-3 轻质碳酸钙颗粒形态

2. 生产过程影响因素

造纸用重质碳酸钙湿法生产较多，这里仅讨论湿法生产过程。要使湿法生产的造纸重钙产品能够达到所需技术指标，必须对原材料、研磨设备、研磨助剂、研磨介质等众多关键影响因素进行选择。

(1) 原材料的选择。自然界中纯度较高、具备晶体形式、具有较高利用价值的碳酸钙结晶体主要有方解石、大理石和冰州石。目前，国内重钙粉的原料都是来自碳酸盐岩经区域变质作用和热接触变质作用形成的大理岩型方解石矿床和少数为热液脉状方解石矿床，可利用矿物为方解石。方解石以粒状和片状的晶型居多，光学性能也较优异，适用于高档纸品，如造纸涂料，尤其是片状方解石，俗称大方解。实践证明，由于其片状、三菱面体结构，使其具有高的白度和遮盖力，非常适用于高级白卡纸的填充和涂布，但其

亚太浆纸论坛www.apaweek.com

矿源相对较少，因此价格相对较高。相对而言，粒状方解石，俗称小方解，遮盖力则次之，而且更重要的是大方解的沉降速度较小方解慢，有利于纸浆的分散。

(2)研磨设备的选择。湿法研磨重钙的研磨设备主要有剥片机、搅拌磨机和砂磨机等，无论选择哪种设备都必须保证重钙的纯度和白度不受到污染，比如筒体内衬和磨盘或搅拌器采用聚氨酯、陶瓷或其他高分子耐磨材料制造，而且在高固含量、高黏度、小研磨介质的条件下磨机能够稳定运行。搅拌磨机由传动部分(包括电机和减速机)，筒体和组合型搅拌器等部件组成。电机经减速机带动组合搅拌器在充满一定磨矿介质(刚玉球、锆球或玻璃球)和被磨物料的筒体内中高速旋转，在研磨介质的重压力和搅拌器回转产生的离心挤压力下，利用摩擦、冲击和剪切而有效地粉磨物料。经过一段磨可生产出填料级和底涂料料级造纸重钙产品，经过二段磨可生产出面涂级造纸重钙产品。砂磨机的特点是磨机的输入功率直接作用于搅拌器，从而高速推动研磨介质来达到超细研磨的目的。利用搅拌器高速回转使研磨介质和物料在筒体内翻滚运动，使研磨介质之间产生撞击和研磨的双重作用，有效地研磨物料并分散均匀。该研磨设备经过一级或二级研磨可达到填料级和底涂级造纸重钙产品，经过三级研磨可达到面涂级造纸重钙产品。

(3)研磨助剂的选择。研磨助剂对于粉体的湿法超细研磨是必不可少的。我们一般把研磨助剂分为助磨剂和分散剂，它们的作用机理并不相同。对于助磨剂的作用机理，根据现有的研究结果表明有两种具有代表性的学说：第一种是“吸附降低硬度”学说，即助磨剂分子在颗粒上的吸附降低了颗粒的表面自由能，或者引起表面晶格的位错迁移，产生点缺陷或线缺陷，从而降低颗粒的强度和硬度，促进裂缝的产生和扩展，因而降低磨矿能耗，改善了磨矿效果；第二种是“矿浆流变学调节”学说，认为助磨剂能够通

亚太浆纸论坛 www.apkw.com

过调节浆料的流动性，阻止颗粒之间、颗粒与研磨介质及衬板之间的团聚和黏附。在生产实践中，研磨助剂的作用主要表现在以下3个方面：①改变浆料的流变学性质和颗粒表面电性，进而降低浆料的黏度，提高浆料的分散性，减少生产系统中管道和各进出口阻力，提高系统的稳定性；②由于浆料黏度的降低，减少了介质运动阻力，同时提高了介质相对运动对浆料颗粒的冲击和研磨作用；③助剂分子在新生颗粒表面的吸附，大大降低了微颗粒表面的不饱和表面能，因而防止了颗粒的团聚。针对湿法研磨超细重钙，研磨助剂一般采用分散剂，而且应尽量选用纯度高、稳定性好的聚羧酸或聚丙烯酸及其钠盐。

(4)研磨介质的选择。湿法研磨重钙原材料的硬度是莫氏硬度为2.6～3.0之间，因此，研磨介质必须有恰当的硬度和韧性。硬度太大，对磨机筒体和搅拌器或磨盘磨损过大；而韧性不好，则研磨介质容易破碎。根据经验，研磨介质的最佳硬度为物料的3倍。针对重钙，常用的研磨介质有刚玉球、锆球和玻璃珠等。对于研磨介质的尺寸，一般来说，尺寸小，接触点就多，研磨效率就高，但过小的研磨介质会使浆料的小颗粒部分增多，而对于大的颗粒，小尺寸研磨介质又不能提供足够的动能破碎，造成产品颗粒分布变宽，而且易于堵塞研磨介质和浆料的分离系统，因此，对于一定细度范围的产品，存在一个最佳的研磨介质直径，这在生产实践中已经得到了验证。对于多台磨机串联的情况，随着各级进料颗粒的逐渐变小而选择相应小的研磨介质。

(5)部分工艺参数的最优化配置。如给矿粒度、磨机主轴转速、磨矿浓度、研磨介质与原材料质量比、磨矿时间、分散剂及助磨剂的用量等。

3. 造纸用重钙的技术指标

目前，国内造纸涂布级重钙技术指标有以下几个方面：

(1)粒度及粒度分布：底涂用重钙小于2 μm粒级含量大于

亚太浆纸论坛www.apxyeah.com

60%(质量分数下同);面涂级重钙小于 2μm 粒级含量大于 90%,甚至有的要求含量大于 95%,并且提出了窄粒度分布重钙产品。

(2)白度要求:白度大于 90% 或者更高。

(3)纯度:CaCO3 含量大于 98% 或者更高,盐酸不溶物一般应小于 0.04%。

(4)流动性:重钙浆料固含量大于 75%,黏度要求小于 400mPa·s或 300mPa·s 或更小。

(5)磨耗值:涂料级重钙一般要求磨耗值小于 2mg/2000 次,最大不超过 3mg,中等车速纸机或纸板用填料不大于 8mg/2000 次。

(6)酸碱度要求:一般产品 pH 值在 8～10 范围内,对含有钠氧化物的产品 pH 值可大于 10。

表 4-7 是某大型涂布纸厂对涂布用超细重钙提出的技术指标。

表 4-7 高质量涂布纸用超细重钙技术指标

指标级别	固含量/%	粒径分布			黏度/(mPa·s)	白度/%	盐酸不溶物/%
		最大粒径/μm	<2μm/%	平均粒径/μm			
底涂料	70～75	3	65±1	≤1.5	150	≥93	≤0.03
面涂料	70～75	4	95±1	≤0.6	≤200	≥95	≤0.03
填料级	70～75	10	65±1	≤2.0	≤150	≥93	≤0.03

4.2.2 轻质碳酸钙

轻质碳酸钙又称沉淀碳酸钙,简称轻钙,轻质碳酸钙是重要的无机粉体填料之一,被广泛用于橡胶、塑料、造纸、涂料、建材、日用化工、医药、食品、饲料、油墨等行业。轻钙按平均粒度分 5 个粒度等级:微粒(大于 5μm)、微粉(粒径为 1～5μm)、微细(粒

亚太浆纸论坛www.maxweb.com

径为0.1～1μm)、超细(粒径为0.02～0.1μm)、超微细(粒径为小于0.02μm)。超细和超微细产品,又统称为纳米碳酸钙。轻钙按产品晶型可分为:纺锤形、立方形、连锁形、片状、菱形、玫瑰花形、针形等。按表面是否处理,产品分为普通轻钙(未改性)和活性轻钙。

轻质碳酸钙是将石灰石等原料煅烧生成石灰(主要成分为氧化钙)和二氧化碳,再加水消化生成石灰乳(主要成分为氢氧化钙),然后再通入CO_2碳化石灰乳生成碳酸钙沉淀。

主要化学反应如下:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2\uparrow \qquad CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$$

轻钙生产过程的基本步骤如图4-4所示。

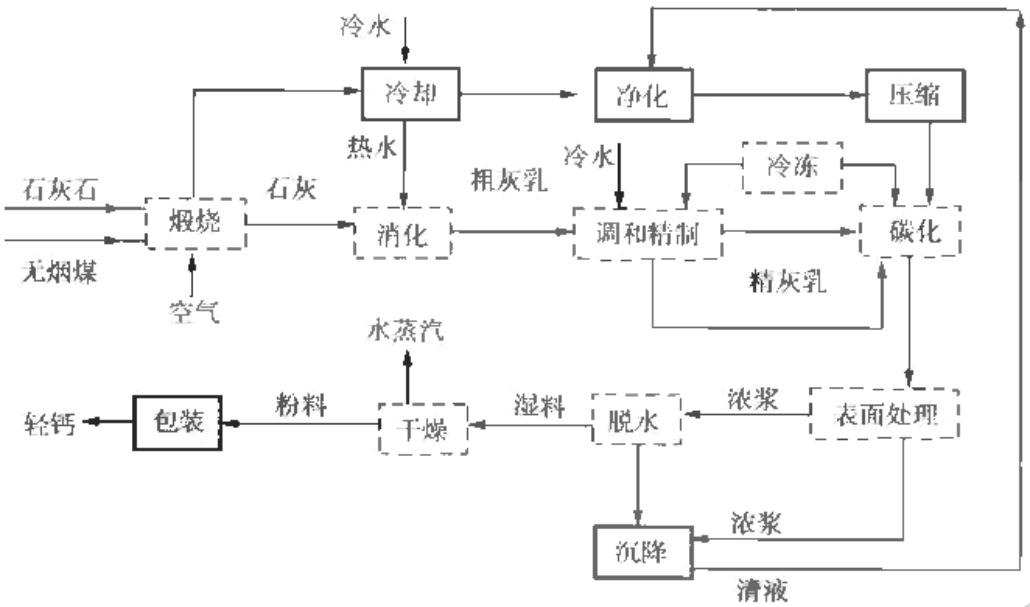


图4-4 轻钙的生产过程

1. 原料要求

石灰石的主要成分是碳酸钙。轻钙产品的质量很大程度上取

亚太浆纸网 www.maxyeah.com

决于原料石灰石的质量，生产轻钙对石灰石的要求见表 4－8。

表 4－8 生产轻钙对石灰石的要求

项目	要求	项目	要求
$w(CaCO_3)$/%	≥96.5	$w(Ag_2O_3+Fe_2O_3)$	<0.4
$w(CaO)_3$)/%	≥54	$w(Mn)$/%	<0.0045
$w(MgCO_3)$/%	<1.46	$w(P+S)$	微量
$w(Mg(O)$/%	<0.7	粒径/nm	75～150
$w(SiO_2)$/%	<1.5	抗压强度/MPa	≥117.68

2. 消化

石灰与水的反应称为石灰的消化反应，影响石灰消化反应的因素除石灰的煅烧度外，还有石灰的粒度、消化温度、消化用水量、杂质等。

石灰的粒度越小，其比表面积越大，消化时就越快，越完全。一般应将石灰的粒度破碎到 10～30 mm。破碎机械一般应选用颚式破碎机。

石灰的温度和消化用水的温度都影响石灰的消化速度。从反应动力学分析，从常温到 300℃的范围内，温度越高，石灰的消化反应速度越快。刚出窑的石灰，可用 55～65 ℃的热水消化；常温下的石灰可用 80 ℃的热水消化。消化水量为石灰质量的 4.8 倍为好。

石灰中的 SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3越多，消化速度越慢。但如果加入稀的盐酸、硝酸和氯化钙溶液则可加速消化反应。但是否为了加快消化反应而加入这些东西，应仔细考虑，避免对最终产品质量的影响。

消化设备一般应选用卧式回转化灰机，转筒倾斜安装，外壁保温，调速电机控制回转速度。用消化池进行消化反应的做法已被

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

淘汰。

出化灰机的粗浆液其石灰乳浓度为13%～17%，其中含有大量的杂质。分离这些杂质一般应用旋液泵将粗浆液打入旋液分离器进行三级分离即可。分离后的精浆液送入精浆槽。旋液分离器底部出来的杂质送洗渣机洗渣，洗渣液返回化灰机循环使用。精浆槽的精浆液石灰乳浓度较高，需补充干净的冷水将精浆液石灰乳浓度调至8%～11%，同时可加入一定量的分散剂和抑制出化灰机的粗浆液其石灰乳浓度为13%～17%，其中含有大量的杂质。分离这些杂质，一般应用旋液泵将粗浆液打入旋液分离器进行三级分离即可。分离后的精浆液送入精浆槽。旋液分离器底部出来的杂质送洗渣机洗渣，洗渣液返回化灰机循环使用。精浆槽的精浆液石灰乳浓度较高，需补充干净的冷水将精浆液石灰乳浓度调至8%～12%，同时可加入一定量的分散剂和抑制剂至精浆槽，搅拌均匀。如果要生产中高档次的产品，则应在精浆槽内设置冷却装置，将精制和调和好的精浆液冷却至20 ℃。

3. 窑气的处理

从石灰窑出来的窑气温度一般为120～150 ℃，窑气首先要冷却，窑气的冷却可以直接用水冷却，缺点是窑气的热能得不到利用。较好的办法是从窑顶到窑底的窑气管做成夹套，用水冷却窑气，换热后的干净冷却水送消化工段消化石灰。

窑气的主要成分是N_2和CO_2，其次还有一些CO、O_2、水蒸汽、SO_2、焦油和烟尘，但生产中需要的是CO_2，要想办法把SO_2、焦油和烟尘去除，其他成分可不考虑。窑气的净化是个物理过程，采用干法与湿法相结合的方法来净化窑气为佳。第一级用惯性除尘器除去大部分较粗的烟尘，第二级用旋风分离器除去其余较粗的烟尘，然后用喷淋除尘器除去大部分较细的烟尘和小部分SO_2；再用筛板除尘塔除去其余较细的烟尘和大部分SO_2，最后用焦炭吸附器来除去焦油。

亚太浆纸论坛www.mcweah.com

4. 碳化

精浆液的碳化才是轻钙生产的关键工段。影响碳化反应因素很多，设计时必须重视。根据碳化过程的不同，我国超细轻质碳酸钙的生产方法大体可分为间歇鼓泡碳化法、连续鼓泡碳化法、连续喷雾碳化法、超重力反应结晶法4种。

(1)间歇鼓泡碳化法。根据碳化塔中是否有搅拌装置，该法又可分为普通间歇鼓泡碳化法和搅拌式间歇鼓泡碳化法。该法是在锥底圆柱体碳化塔中加入精制氢氧化钙悬浊液和适当的添加剂，然后从塔底通入 CO_2 碳化至终点，得到所要求的 $CaCO_3$ 产品。该法投资少、操作简单，但生产不连续，自动化程度低，产品质量不稳定，主要表现为产品晶形不易控制、粒度分布不均、不同批次产品的重现性差。目前国内多数厂家采用此法来生产轻质碳酸钙。

(2)连续鼓泡碳化法。连续鼓泡碳化法一般采用两级或三级串联碳化工艺，即精制石灰乳经第一级碳化塔进行部分碳化或得到反应混合液，在浆液槽中加入适当的添加剂后进入第二级碳化塔碳化制得最终产品。该法由于碳化过程分步进行，对晶形的成核、生长过程和表面处理可以分段控制，从而可得到较好的晶形、较小的粒径和粒径分布。现在，国内有些碳酸钙生产厂家可以根据用户的需求，通过严格控制石灰乳浓度、碳化温度、添加剂的类型和配比等来生产所需晶形和粒径的产品。

(3)连续喷雾碳化法。连续喷雾碳化法一般采用三级串联碳化工艺。精制石灰乳从第一级碳化塔顶部喷雾成0.01～0.1mm的液滴加入，二氧化碳从塔底通入，二者逆流接触发生碳化反应。反应混合液从塔底流出，进入浆液槽，添加适当的分散剂处理后，喷雾进入第二级碳化塔继续碳化，然后再经表面活性处理，喷雾进入三级碳化塔碳化制得最终产品。其产品粒径可达40～80nm。但该工艺投资较高、技术较复杂、操作难度较大。

(4)超重力反应结晶法。该技术的特征是以强化气液传质过

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

程为基本出发点，其核心在于碳化反应是在超重力离心反应器（旋转螺旋或填充床反应器）中进行，利用填充床高速旋转产生的几十到几百倍重力加速度，可获得超重力场环境，并通过 CO_2 和 $Ca(OH)_2$ 悬浊液在超重力专用设备中逆流接触，使相间传质和微观混合得到极大强化，为 $CaCO_3$ 均匀快速成核创造了理想环境。该法可以生产平均粒径达 15～30nm 的纳米级碳酸钙，且粒径分布均匀，不同批次产品的重现性好，碳化反应时间仅为传统方法的 1/10～1/4。

5. 脱水

对普通轻钙，采用离心机脱水即可，但对于超细轻钙，则只能用压滤机脱水。

6. 干燥

干燥脱水后的碳酸钙滤饼的方法很多如气流干燥、喷雾干燥、滚筒干燥、烘箱干燥、旋转化闪蒸干燥等，选用什么样的干燥方式，应依投资、产品目标而定。对于大型、产品档次较高（需要活化的），旋转闪蒸干燥机更适应。此法可在 1～2 s 内把物料干燥成成品，物料干燥前无需加水打散，干燥后也无需粉碎，同时，干燥时间短，对热解、热敏性物料的物性不会产生触变性。在轻钙生产中，并不是只有采用高、精、尖的设备才能生产出好的产品。只要将成熟的设备优化组合，满足其生产条件，加上 DCS 控制，并把研究重点放在碳化条件、活化配方上，就能生产出从普通轻钙到纳米级超微细钙产品。

7. 应用

目前，橡胶行业是国内轻质碳酸钙的最大用户，其用量占轻质碳酸钙总产量的 40%左右。轻质碳酸钙在橡胶工业用量增长率约为 10%。涂料、建筑等行业轻质碳酸钙的用量占总产量的 30%左右，该行业消费轻质碳酸钙将增长 14%左右。国内塑料市场中，轻质碳酸钙用量占轻质碳酸钙总产量的 15%左右。油墨、牙

亚太浆纸论坛www.paper.com

膏等行业轻质碳酸钙的用量占总量10%左右。造纸工业是国内碳酸钙最具开发潜力的应用领域。用轻质碳酸钙做造纸填料，可提高纸制品白度和不透明度，可使造纸厂减少纸浆用量，大幅降低生产成本。目前我国造纸用轻质碳酸钙用量占总产量还比较低，为5%左右。

8. 技术发展

轻质碳酸钙的发展趋势是：粒子结构复杂化，即晶型多样，满足不同的用途；粒径微细化，粉体表面增大，补强效果更明显。粒子的表面处理，可改变普通碳酸钙亲水疏油、分散性差的缺点。如超细碳酸钙开发成功，不但粒度细，晶形多样，在碳化或分解反应中结晶表面的活性位置的控制方面，如利用铝酸等结晶控制剂，制备针型碳酸钙和球型碳酸钙，还有非晶态碳酸钙、片状碳酸钙、链状碳酸钙等也有制备成功的报道。

轻质碳酸钙粒径与形态控制技术的发展使其应用范围不断扩大，促使碳酸钙产品的产量、品种、质量和档次将有很大的进步，尤其是造纸技术由酸性向中碱性抄纸方向发展，轻钙在造纸填料中的应用比例将不断提高。

4.2.3 碳酸钙的发展动向

国内造纸用碳酸钙主要来自4个方面：①采购的商品GCC和PCC(干粉或浆料或泥饼)；②与纸厂合为一体的卫星式生产供应系统生产的浆料GCC或PCC；③纸厂碱回收苛化白泥$CaCO_3$浆料产品(亦有利用碱厂或化肥厂白泥回收再生品)；④少量进口高档卷烟纸、信息用纸及特种纸张用途的高品质PCC和功能性PCC。根据$CaCO_3$制造方法和原料不同，其产品物理特性差异及主要应用范围不同，见表4-9。

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

表 4-9 几种主要碳酸钙种类及性能特征

种类	主要原料	生产方法及产品形式	特点	应用范围
研磨 $CaCO_3$ (GCC)	方解石、冰洲石、大理石、石灰石、白垩、变异贝壳等	机械加工： 机械粉碎—干粉， 干法超细粉碎—分级—干粉， 湿法超细粉碎—浆料、泥饼、干燥干粉	晶形单一， 低黏度， 具棱角， 粒径分布宽	填料，涂料
轻质 $CaCO_3$ (pcc)	石灰石（方解石形和霰石） 氯化钙 白云石	化学合成： 碳化法→干粉、浆料、泥饼， 纯矸—氯化钙法→干粉、浆料、泥饼， 联矸法→干粉、浆料、泥饼， 苏尔维法→干粉、浆料、泥饼	多种晶形， 高比表面积， 高纯度、白度， 粒度分布可控， 低磨耗度	填料，涂料
白泥再生 $CaCO_3$	苛化白泥	苛化法（前处理法）→浆料、泥饼， 碳化法（后处理法）→浆料、泥饼	草浆硅含量高， 残矸高， 多种晶形	目前多用于填料，特种加工可用于涂料
改性 $CaCO_3$	PCC、GCC中间产物	有机改性→浆料、泥饼、干粉， 无机改性→浆料、泥饼、干粉	高比表面积， 高吸附性和活性， 高保留率	多用于填料，部分用于涂料
纳米 $CaCO_3$	石灰石	化学合成： 碳化法（间歇鼓泡式，搅拌式）， 超重力法，连续喷雾法	小于 100nm， 高黏度， 高比表面积， 多种晶形	探索应用阶段 特种填料， 特种涂料

国内重质碳酸钙的规模化生产始于 20 世纪 80 年代初期，最初的生产厂家大多集中于浙江的富阳和建德地区。经过近 20 年的发展，生产规模已从最初的年产几万吨增大到 2000 年的约 250 万吨。主要生产地区已从浙江建德、富阳扩展到广东、广西、四川、湖南、江苏、山东、湖北、江西、吉林、黑龙江等地，产品品种从最初

亚太浆纸论坛www.apkweah.com

表 4-10 不同用途研磨碳酸钙质量指标

技术性能		填料级		底涂级		面涂级			
		一般车速 <600m/min	中、高车速 800～2000 m/min	一般车速 <600m/min	中、高车速 800～2000 m/min	一般车速 <600m/min		中、高车速 800～2000m/min	
细度/μm		<15～40 筛余物 ≤0.5%	<8～10 $d_{40\sim70}$<2 $d_{15\sim30}$<1 筛余物≤ 0.2%	<10～15 $d_{98\sim100}$<10 $d_{40\sim75}$<2 $d_{10\sim45}$<1	<5～8 $d_{60\sim75}$<2 $d_{30\sim50}$<1	一般质量 <8	高质量 <5	一般质量 <5～8 $d_{90\sim95}$<2 $d_{60\sim90}$<2	高质量 <3 $d_{95\sim100}$<2 $d_{85\sim95}$<1
						$d_{88\sim95}$<2 $d_{50\sim90}$<1			
白度/%		85～97		88～97		90～97		93～97	95～97
磨耗度	铜网（十岩式仪）(mg/2000 次)	<15～10	<5	<8	<5	<5		<3	<2
	聚酯网（菲尔康仪）(mg/1500 转)	<30	<20	<20	<15	<15		<10	<10
酸不溶物/%		<0.2		<0.02		0.02		0.02	
浆料黏度/(mPa·s) 固含量/%		—	<40～100 (70～75)	—	<80～200 (70～78)	<100～250 (70～78)		<150～300 (70～78)	
加工方式		干法	湿法	干法	湿法	湿法		湿法	

业大浆纸论坛www.paper.com

的“双飞粉”(200 目)、“三飞”(325 目)发展到 400 目、600 目、800 目、1250 目和 2500 目。白度≥90%,最高达 96%,已能基本满足国内橡胶、涂料、造纸、油墨、日化、塑料、饮料等应用领域的要求,其发展速度和发展规模已超过轻质碳酸钙。目前国内造纸 PCC 约 70%用于填料,30%用于涂料。GCC2μm-60 产品中约 60%用于填料,40%用于底涂料,超细 2μm-90 以上产品几乎全部用于面涂料。国产造纸碳酸钙约 65% 产品由外资或合资企业供应。但国内的技术开发进步快,大型湿法研磨设备(3000 ~ 5000L)和适合高浓(78%)浆料产品的研磨助剂开发研制取得进展,可实现 GCC 生产全程自动化。湿法窄粒度分布(7 ~ 9 个粒级)和超细($2\mu m d_{98\sim100}$)用于高光泽涂布纸和涂布纸板的面涂级 GCC 产品生产技术成熟,消费量增加。

表 4-11 碱回收白泥 PCC 碳酸钙的质量指标

工艺技术特征		前处理生产工艺	后处理生产工艺
$CaCO_3$ 质量分数/%		98 ~ 99	97 ~ 99
活性 CaO/%		<0.1	<0.3
白度/%		88 ~ 95	86 ~ 92
残矽/%		<0.2%	<0.2%
盐酸不溶物/%		木浆、蔗渣浆≤0.2	稻麦草、苇浆≤10.0
粒度	填料级	$d_{40\sim60}2\mu m$	$d_{40\sim60}2\mu m$
	涂料级	$d_{60\sim95}2\mu m$	$d_{60\sim95}2\mu m$
沉降体积/(mL/g·3h)		≥3.0	≥3.0
晶体形态		多种形态	单一晶系
工艺控制		复杂严格	简单
二氧化碳气		可不用	需要

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

重质碳酸钙用量在造纸工业中呈逐年递升的趋势，目前重质碳酸钙在造纸工业中的应用前景与两个因素有关，一是重质碳酸钙的质量、性能与价格；二是造纸工业技术的进步，即酸性造纸工艺向碱性或中性造纸工艺的转化以及对纸品质量要求的提高。

随着现代超细粉碎和精细分级技术的发展，可以用高纯度、高白度的方解石、大理石、白垩等矿物原料加工出粒度和轻钙一样细，而且白度更高、耗胶量小，印刷性能更好，能耗和成本比轻钙更低的重质碳酸钙，所以各工业发达国家，重质碳酸钙在造纸中所占的份额急剧增加，特别是20世纪80年代以来，欧、美国家造纸用的重质碳酸钙数量的增长速度已超过高岭土和滑石粉。1980—1990年的10年间，欧洲重质碳酸钙在造纸填料中的占有率提高了2倍，达到30%，涂布级重质碳酸钙的占有率，从1980年的20%增至1990年的42%。2000年研磨重质碳酸钙在欧洲造纸填料和涂料市场的占有率分别占50%以上，超过其他造纸填料和涂料的总和。

在欧美等工业发达国家，重质碳酸钙填料在造纸中用量日趋增加的原因主要是越来越多的造纸厂从酸性造纸向中性或碱性造纸工艺转化。碱性造纸北美1990年为40%，1995年达到60%，欧洲63%的化学木浆厂采用中性造纸。中性或碱性造纸工艺与酸性造纸工艺相比，具有减小对机器设备的腐蚀，有利于保护环境和节约水资源，降低纸张成本，提高制品的质量等优点。

由于造纸技术的进步，环保的要求，纸张性能的提高以及人类对纸的需求的增加，微细和超细重质碳酸钙将成为未来造纸工业增长最快和最有市场发展前景的白色填料和涂料。

纸浆中碳酸钙的表面电性对其保留率以及对加填纸张质量的影响较大。碳酸钙粒子在水中的表面电性是很难确定的，主要取

亚太浆纸论坛www.meweah.com

决于碳酸钙的浓度以及水的纯度情况。因为碳酸钙粒子在水中会产生部分溶解，晶体的分解和再结晶过程就会改变粒子的表面电性。碳酸钙在水中的电性是由钙离子和碳酸根离子决定，而在水中钙离子多于碳酸根离子，因此一般认为碳酸钙粒子在纯水中带有正电荷。通常研磨碳酸钙(GCC)在加工过程中常加入阴离子分散剂，导致 GCC 粒子的表面带较强的负电荷。而沉淀碳酸钙(PCC)则一般为正电荷，使得 PCC 能在纤维表面吸附。但是 PCC 电荷量却很小，以致在水中的分散性较差。同时，碳酸钙粒子的凝聚倾向也影响其本身和加填纸张的性能，絮聚粒子可以影响其本身光散射性能，从而影响纸张的光学性能；而且加填纸张的孔隙结构也受到填料粒子分散程度的影响。一般湿法加工的 GCC 中含有分散剂，使得粒子表面带有负电荷，因此粒子的稳定性较好，凝聚倾向较小。相反，PCC 粒子中不含分散剂，粒子之间的凝聚倾向就较大。

碳酸钙的酸敏感性使其在抄纸过程中应用受到限制，如何增强产品的耐酸性是进一步提高用量的思路。

1. 表面阳离子化

尽管受到诸如 pH 值、粒径和原矿特性等因素的影响，但大部分碳酸钙粒子仍为负电荷，由于纸浆中纤维带有负电荷，因此，纸浆中需要加入大量的阳离子助剂来提高纤维的留着，同时还要留住大部分的填料粒子。目前，有很多改性的方法是通过利用高分子阳离子聚合物对碳酸钙粒子的表面进行包覆，使其表面阳离子化以改变表面电荷特性，因此使填料粒子与纤维电性相反，附着在纤维表面，从而提高填料粒子的保留率。根据加拿大的某项专利介绍，用 3—Cl — 1,2 —环氧丙烷，聚氨基酰胺或者多胺来对碳酸钙填料粒子的表面进行改性处理使其表面阳离子化，提高填料留着率。许多高分子的有机聚合物都可被用来作为改性剂，例如 PEI、聚环氧乙烷(PEO)、PAM 等。此类大部分改性的方法均为

亚太浆纸论坛 www.paper.com

将碳酸钙浆料与改性剂，按照一定比例，在高速搅拌下混合，陈化一定时间后得到改性产品。国内通过纸机的在线实验，改进了纸张内施胶的试剂加入顺序，将阳离子助留剂与填料碳酸钙混合搅拌一定时间后，在高位箱中一起加入。这一方法可显著提高纸张的填料保留率。

2. 表面耐酸处理

尽管 AKD 等中性施胶在造纸工业中的应用范围迅速扩大，但以松香胶为施胶剂的酸性、弱酸性抄纸体系仍占据一定地位。例如，在含机械浆纸（尤其是新闻纸）的抄造过程中，需要对纸浆体系的 pH 值进行控制，以防纤维发生碱性变黑。因此，将碳酸钙进行耐酸处理后应用于酸性或弱酸性抄纸体系中具有重要的意义。

目前国外已经对碳酸钙的耐酸处理进行了广泛的研究，按抗酸处理机理主要可分为两类：

（1）改性剂与碳酸钙发生螯合反应，形成弱酸-弱酸盐的缓冲体系，以达到耐酸性。主要包括弱酸盐-弱酸改性技术，这类技术中某些弱酸盐（钙螯合剂或共轭）吸附于碳酸钙表面并与之进行螯合反应形成保护膜，随后与加入的弱酸形成缓冲体系，提高了碳酸钙的酸稳定性。

（2）改性剂吸附在碳酸钙表面形成保护膜。主要为改性剂在被改性的碳酸钙粒子表面形成硅酸盐、钡盐等耐酸的保护膜，从而使碳酸钙达到耐酸的目的。

从目前国内外的专利报道来看，按照改性剂的种类又可分为磷酸盐处理、铝盐或铝酸盐处理以及硅酸盐处理三大类。归纳如表 4－12 所示。

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

表 4-12 碳酸钙的表面改性处理方法

耐酸改性处理类型	改性剂种类	方 法
磷酸盐处理（弱酸盐-弱酸）	六偏磷酸钠-磷酸	在 1L 固含量为 15% 的 GCC 或 PCC 浆料中加入碳酸钙干重 1% 的六偏磷酸钠，搅拌混合均匀后，再加入 6% 的磷酸处理
	聚丙烯酸钠（或六偏磷酸钠）—聚丙烯酸	固含量为 20% 的碳酸钙浆料加入碳酸钙干重 1% 的六偏磷酸钠，搅拌混合均匀后，再加入 7% 的聚丙烯酸或聚顺丁烯二酸处理
	聚顺丁烯二酸钠（或六偏磷酸钠）—聚顺丁烯二酸	
铝盐或铝酸盐处理	铝盐包括硫酸铝、硫酸铵铝、硫酸钾铝、羟基氯化铝、聚合氯化铝及其水化物或混合物	在固含量为 20% 的碳酸钙浆料中，加入碳酸钙干重为 2%（PCC）或 4%（GCC）的铝盐，搅拌混合
	铝酸盐主要为铝酸钠等	18%～20% 的 PCC 浆料经铝酸钠处理后脱水至固含量为 44%，然后用未脱水的处理后浆料进行稀释，至固含量为 35% 后用酸调 pH 值至 6.5～7.0
硅酸盐处理	水玻璃或硅酸盐—锌盐	将固含量为 20% 的 PCC 浆料加热至 90℃ 在激烈的搅拌下同时加入 20% 的水玻璃和 6.3% 的氯化锌，并用硫酸调 pH 值至 9.2～9.4。浆料冷却后需进行洗涤干燥

亚太浆纸论坛 www.paxweal.com

续表 4-12

耐酸改性处理类型	改性剂种类	方 法
—	硅酸钠—弱酸（磷酸、甲酸、氟硼酸、聚丙、烯酸、明矾、或磷酸与聚丙烯酸混合物）	—
其他种类处理	钡盐（氯化钡）和硫酸盐	可在固含量为5%～60%的GCC浆料中加入浓度小于等于20%的氯化钡溶液，在搅拌的同时加入硫酸钠溶液，即可在碳酸钙粒子表面形成硫酸钡耐酸层

3. 淀粉包覆改性

利用普通的玉米和马铃薯淀粉对商品 PCC 进行包覆改性。将 PCC 和淀粉在高固含量下混合，然后脱水以控制水含量，并在90℃下一同糊化，最后进行研磨解离规整。加入这种改性 PCC 后，纸张物理强度，包括抗张强度、撕裂强度、耐折强度，均有大幅度的提高。这就意味着，这种改性 PCC 的填加比例可以大幅度提高，从而降低成本。

4. 填料复合衍生物（Composite Fillers）

复合填料多指在 PCC 的形成过程中加入某种添加剂使其具有某种特性。如将熟石灰与纸浆按照比例进行混合，使生成的复合 PCC 与纸浆的比例为 1∶1。然后在混合物中通入 CO_2 气体生成碳酸钙合成物，使生成的复合 PCC 与纸浆的比例为 1∶1。可以称之为复合碳酸钙填料或一种碳酸钙衍生物。与传统商品 PCC 填料填加进行对比，复合 PCC 填料加入后，纸张的结合强度和不透明度增加，松厚度有所下降，抗张强度变化不大，同时扫描

亚太浆纸论坛 www.chinapaper.com

电镜图片显示复合 PCC 填料在纸张中分布均匀。

尽管目前对碳酸钙造纸填料的改性研究在技术理论上已较成熟，而且改性碳酸钙对加填纸张的质量提高也有明显作用，但真正应用到工业生产实际的技术还不多。主要的瓶颈依然为成本，减少改性设备的投入和对现有生产工艺的适应，将会是未来改性碳酸钙应用发展的主要途径。

4.3 滑石粉

滑石粉主要成分是滑石，一种含水的硅酸镁，分子式为 $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$。滑石属单斜晶系。晶体呈假六方或菱形的片状。通常成致密的块状、叶片状 、放射状、纤维状集合体。无色透明或白色，但因含少量的杂质而呈现浅绿、浅黄、浅棕甚至浅红色。硬度 1，相对密度 2.7～2.8。

滑石具有润滑性、耐火性、抗酸性、绝缘性、熔点高、化学性不活泼、遮盖力良好、柔软、光泽好、吸附力强等优良的物理、化学特性，滑石的结晶构造呈层状，具有易分裂成鳞片的趋向和特殊的滑润性。

4.3.1 生产方法

滑石粉的生产方法主要有干法和湿法两种，是由滑石矿经破碎、磨粉、分级而成。滑石矿常用的破碎设备是颚式破碎机。磨粉设备包括普通粉磨设备和超细粉磨设备。普通粉磨设备常用的是雷蒙磨，主要用于生产 200 目、325 目滑石粉；超细粉磨设备包括扁平式、循环管式、流化床式等气流粉碎机，主要用于生产小于 5μm 的超细滑石粉。干法和湿法生产过程如图 4－5 和图4－6所示。

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

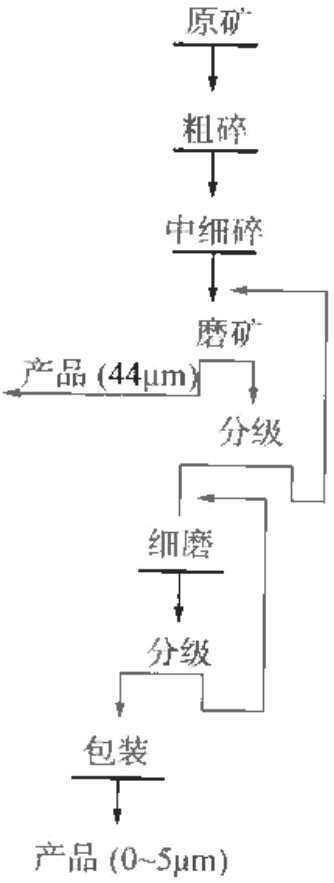


图 4-5 干法滑石粉加工流程

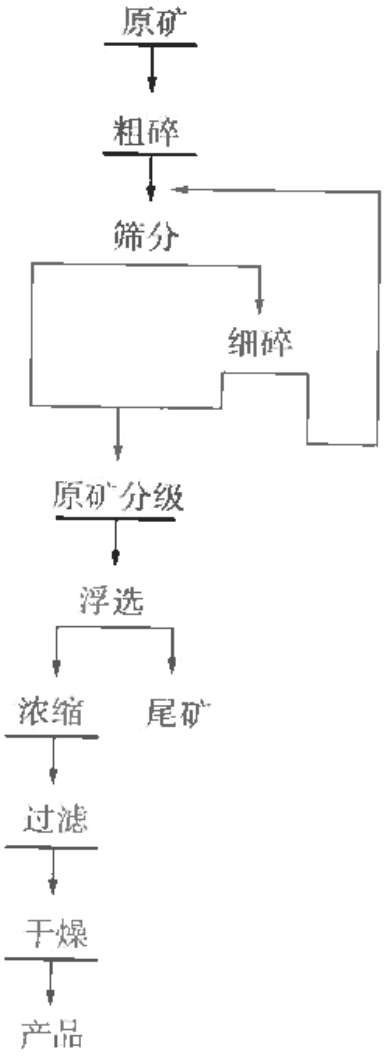


图 4-6 湿法滑石粉加工流程

4.3.2 造纸用滑石粉技术指标

滑石是层状结构硅酸盐矿物，被广泛使用于造纸、陶瓷、橡胶、油漆、耐火器材、纺织、染料、铸造及制药等工业。我国滑石粉产量50%以上用于造纸业，如用于造纸填料、树脂吸附剂，少量用于造纸涂布颜料。用于造纸的滑石粉技术指标如表 4-13 所示。

亚太浆纸论坛www.paxy.com

表 4-13 造纸用滑石粉技术指标

物理化学性能		优等品	一等品	合格品	
				低碳酸盐滑石	高碳酸盐滑石
白度	≥	90.0	85.0	80.0	80.0
尘埃/$mm^2 \cdot g^{-1}$	≤	0.4	0.6	0.8	1.0
碳酸钙	≤	2.5	3.0	3.5	4.0
酸溶铁(以 Fe_2O_3 计)	≤	0.80	1.00	1.50	1.00
pH		8.0～9.0			8.0～10.0
水分	≤	0.5		1.0	
烧失量(800℃)	≤	6.00	8.00	12.0	22.0
磨耗度(铜网)/mg	≤	80.0	100.0	—	—
细度,45μm 通过率	≥	98.0	96.0	93.0	
吸油量		20.0～50.0			

4.3.3 造纸中滑石粉应用现状

我国滑石储量丰富,质地优良,是世界上最大的滑石生产国之一。我国滑石资源主要分布于辽宁、山东、广西三省,被广泛应用于造纸、涂料、军工、陶瓷、塑料等行业。

滑石粉在造纸填料领域的应用已有 100 多年历史,20 世纪 90 年代一度占领了造纸白色矿物粉体原料市场消费份额的统治地位。由于涂料印刷纸和纸板产量的高速增长,涂布技术的更新,以及现代造纸湿部化学工艺技术的进步,碱性造纸技术得到普及,新兴的碳酸钙在造纸领域消费量连续 10 多年的两位数高速增长,使

亚太浆纸论坛 www.apppah.com

滑石颜料失去了造纸消费市场的主导地位。

我国的滑石资源丰富。2004 年国土资源部统计，滑石资源探明储量 2.5 亿吨，其中优质高档白滑石资源（白度≥85%，烧失量<8.5%）储量约占 30%，可开采量占世界第二位，是第一大开采和输出国。全国 15 个省发现有不同储量和品质的滑石，其中辽宁、江西、山东、广西和青海五省，拥有全国总储量的 90%。

就世界范围来看，纯滑石的主要开采生产国是中国、印度和澳大利亚，高品质白滑石仍属于不可多得的天然矿物品种。可采滑石矿主要分布在中国、美国、巴西、印度、澳大利亚、法国和芬兰等国。2007 年美国地理调查局报道了几个国家的滑石类矿产的储量和储量基础（表 4-14）。

表 4-14 2007 年世界滑石粉填料储量和储量基础 万吨

国家和地区	生产矿量		储量	储量基础
	2006 年	2007 年		
美国	89.5	83.9	14 000	54 000
巴西	60.8	61	18 000	25 000
中国	300	250	大	大
芬兰	55	56	大	大
印度	64.6	65	400	900
日本	37.5	37.5	10 000	16 000
韩国	101.0	75	1 400	1 800
其他国家	184	180	大	大
世界合计（取整）	892	810	大	大

中国是最大的滑石生产国。2006 年中国滑石产量约为 300 万吨，占世界总产量的 33.6%。滑石产量居前 4 位的依次是广

亚太浆纸论坛www.paxyeah.com

西、辽宁、山东和江西。近年，我国大中型滑石企业对深加工技术进行了工艺改进、设备更新，已可以生产多系列的各种用途的滑石产品。我国超微细滑石和表面改性滑石生产能力仍不足。

世界上最大的三个滑石公司是 Luzenac 集团、Omya 集团、IMI Fabi SpA 公司。Luzenac 集团公司为力拓(Rio Tinto)股份有限公司所有，在全球有 30 个矿山和加工厂，年生产滑石 143 万吨，其中 88 万吨 产自欧洲国家，主要是法国的 Trimouns 矿山。在美国的子公司滑石产量 40 万吨 左右，在澳大利亚西部的分公司滑石产量约 15 万吨。Omya 集团公司滑石生产分布在荷兰、挪威和芬兰，滑石生产加工能力 72.5 万吨/年。IMI Fabi SpA 公司在意大利米兰，滑石产量约 10 万吨，是澳大利亚西部 Unimin Talc Pty 有限公司联合风险投资伙伴，该公司在美国的西弗吉尼亚和纽约有滑石加工厂。各国滑石消费领域基本一致。其中陶瓷、造纸、涂料和塑料，四大市场滑石消费量占 80%左右，造纸和陶瓷的滑石消费量各占 30%，橡胶、屋顶防水材料及其他建筑材料滑石消费量约占 10%，油漆涂料滑石消费量占 10%以上，化妆品、医药和食品加工等市场滑石消费量虽然不大，但质量要求高，价值也高。

在亚洲，滑石主要为造纸填料，中国 50%以上消费于造纸业，其余消费于涂料、陶瓷、化妆品、屋顶材料和塑料。在欧洲，滑石主要用作造纸填料、造纸涂料及造纸树脂控制剂。美国地调局对国产滑石消费情况调查，结果是第一为陶瓷，第二为涂料，第三为造纸。其余为塑料、屋顶材料、橡胶等。

4.3.4 造纸用滑石粉发展动向

滑石粉发展呈现以下趋势：①在世界范围内，滑石已失去了它在造纸矿物填料消费领域的主导地位，被高白度、低价格的碳酸钙所取代，将滑石作为功能性造纸矿物粉体材料，用于涂料颜料和废

亚太浆纸论坛 www.apppweb.com

纸回用抄纸中胶粘物控制剂比例在增加。②滑石作为主要的造纸矿物粉体材料仍将保持重要市场地位，但在造纸矿物中的消费比例呈萎缩趋势。低档滑石产品及其复配加工产品，将主要用于造纸填料；中档滑石原料产品主要用于高质量要求的造纸填料和底涂料；高品质滑石主要用于更能体现其功能特性的系列化树脂控制剂产品和涂料级产品。③碱性造纸技术发展使碳酸钙取代滑石粉成为造纸主要填料。④低档滑石粉仍将作为重要的填料使用，而高品质滑石粉则利用其功能特性，在特种纸、树脂和胶粘物控制以及造纸涂料颜料中应用。从技术层面上看，开发新型滑石粉功能品种是唯一的方法，以拓展滑石粉在造纸领域的用途。如对滑石粉进行表面处理，使其阳离子化，可提高其吸附性；具有高白度(95%以上)、高含钙量滑石粉的开发，可用于 SC 纸、新闻纸和造纸涂料；煅烧超细黑滑石，白度可达到 94%以上，改变了其原有的疏水性，可用于造纸填料和涂料，代替部分 TiO_2 和煅烧高岭土。

4.4 高岭土

高岭土矿石，根据其质量、可塑性和砂质(石英、长石、云母等矿物径大于 50μm)的含量，可划分为煤系高岭土和非煤系高岭土，前者质硬，后者质软，后者又包括软质高岭土和砂质高岭土两种类型。根据高岭土产品加工方式不同分为煅烧高岭土、水洗高岭土两种。

4.4.1 高岭土的生产

高岭土是一种以高岭石族矿物为主要成分、质地纯净的细粒粘土。其原矿外观呈白、浅灰等色，含杂质时呈黄、灰或玫瑰等色；致密块状或疏松土状，质软，有滑腻感，硬度小于指甲。采矿方法一般采用水力冲采法，将矿石经水枪冲采塌落后形成矿浆，矿浆通

亚太浆纸论坛www.apwech.com

过矿沟流至集矿池，再由砂泵输送到螺旋分级机除砂。

其采矿工艺流程：原矿水采→螺旋分级机除砂→一级水力旋流器→二级水力旋流器→三级水力旋流器→储浆池沉淀（浓度15%～17%）→选厂。

矿浆获得后，才能开始高岭土的深加工，制成合格成品。造纸用高岭土的制备工艺如下：

(1)捣浆。矿浆质量分数在15%～17%时从矿山利用管道输送到精选厂，过筛后进入捣浆池，质量分数控制在15%±1%内，在此机内加分散剂（六偏磷酸钠）进行捣拌。

(2)旋流。捣浆过筛后用渣浆泵供浆到一级水力旋流器。底流外排，溢流出来的矿浆进入捣浆池，捣浆过筛后用渣浆泵供浆至二级水力旋流器。底流返回二级捣浆池继续捣拌，溢流出来的矿浆进入捣浆池，捣拌过筛后用渣浆泵供浆至三级水力旋流器。底流仍然返回二级池继续捣拌，溢流出来的矿浆进入浓缩池，质量分数在15%～17%加少量分散剂，捣浆过筛后进入卧螺分级机。

(3)分级。矿浆通过卧螺分级机选择合适的分离因素，把矿浆分为涂料级和填料级产品。

(4)填料级产品。进入捣浆池加水和分散剂，捣浆后浓度控制在15%±1%时，用渣浆泵供浆至一级水力施流器，底流用于陶瓷产品。

溢流出来的矿浆进入浆池，捣拌过筛后用渣浆泵供浆至二级旋流，底流矿浆返回一级旋流。溢流出来的矿浆进入沉降池，过筛，用渣浆泵供浆至漂白池进行化学漂白，漂白采用传统的还原法，分别添加硫酸（质量分数为30%）、保险粉，药量随矿浆浓度、原矿白度变化而变化。漂白后通过325目的振动筛，进入浆池，用柱塞泵供浆至压滤机，通过压滤后可分为两种产品：一是矿浆进入干燥阶段，产品指标为白度85%，水分1.5%，粒度80%，进行包装。二是漂白后的矿浆进入压滤机脱水，卸下滤饼，产品指标为

亚太浆纸论坛 www.apjpaper.com

白度 85%，水分 35%，粒度 80%，进行包装。

(5)涂料级产品。矿浆从卧螺分级机溢流出来，经高梯度磁选机，目的是脱除铁分子和钛分子，质量分数为 30%左右，进入剥片作业，矿浆经剥片后过 325 目振动隔渣筛排弃带出的玻璃珠。过筛后进入漂白池，漂白采用传统的还原法，分别添加水和硫酸(质量分数为 30%)、保险粉、药量随矿浆浓度和原矿白度变化而变化，漂白后通过 325 目的振动筛，进入叠片脱水机进行脱水，脱水后质量分数为 30%，再经过二次漂白、三次漂白，经过三个循环的漂白，洗涤、脱水阶段，其目的是脱除高岭土晶格里的铁离子和脱除小于 1μm 的高岭土，以提高产品的白度，降低产品黏度。进入压滤缓冲储浆池进行浓度平衡矿浆，经柱塞泵供浆至压滤机进行压滤，质量分数为 60%，卸至分散池，添加分散剂，进行高速切割搅拌后，过 325 目振动隔渣筛，质量分数为 55%～57%，再用螺杆泵输送到干燥阶段。最后为产品包装。具体工艺流程见图 4-7。

涂料级产品指标为白度 87%、小于 2μm 占 90%、粘浓度 70%、筛余物 0.1%、pH 值 5～7、水分 1.5%。

另外，由于在高岭土深加工过程中，加入了化学药品，特别是漂白用的浓酸，对水体污染较大，必须进行处理后才能外排。水处理流程如图 4-8 所示。

煅烧高岭土以其白度高、晶形好、孔隙率大、容重小、化学稳定性和绝缘性好、遮盖力强等特性被广泛应用于油漆涂料、造纸、橡胶、塑料、电缆、陶瓷等领域。加工煅烧高岭土的关键技术是超细粉碎和煅烧。

超细煅烧高岭土生产工艺流程主要包括 4 个部分：①原料的预先干燥，达到进行超细粉碎的水分要求；②高岭土的超细粉碎与分级，达到煅烧要求粒度；③高温煅烧处理成要求纯度和白度；④煅烧后的打散解聚，达到最终成品要求细度。生产工艺流程图为：油漆涂料、塑料橡胶级：高岭土原料→水洗除杂→混入药剂→干法

亚太浆纸论坛 www.paper.com

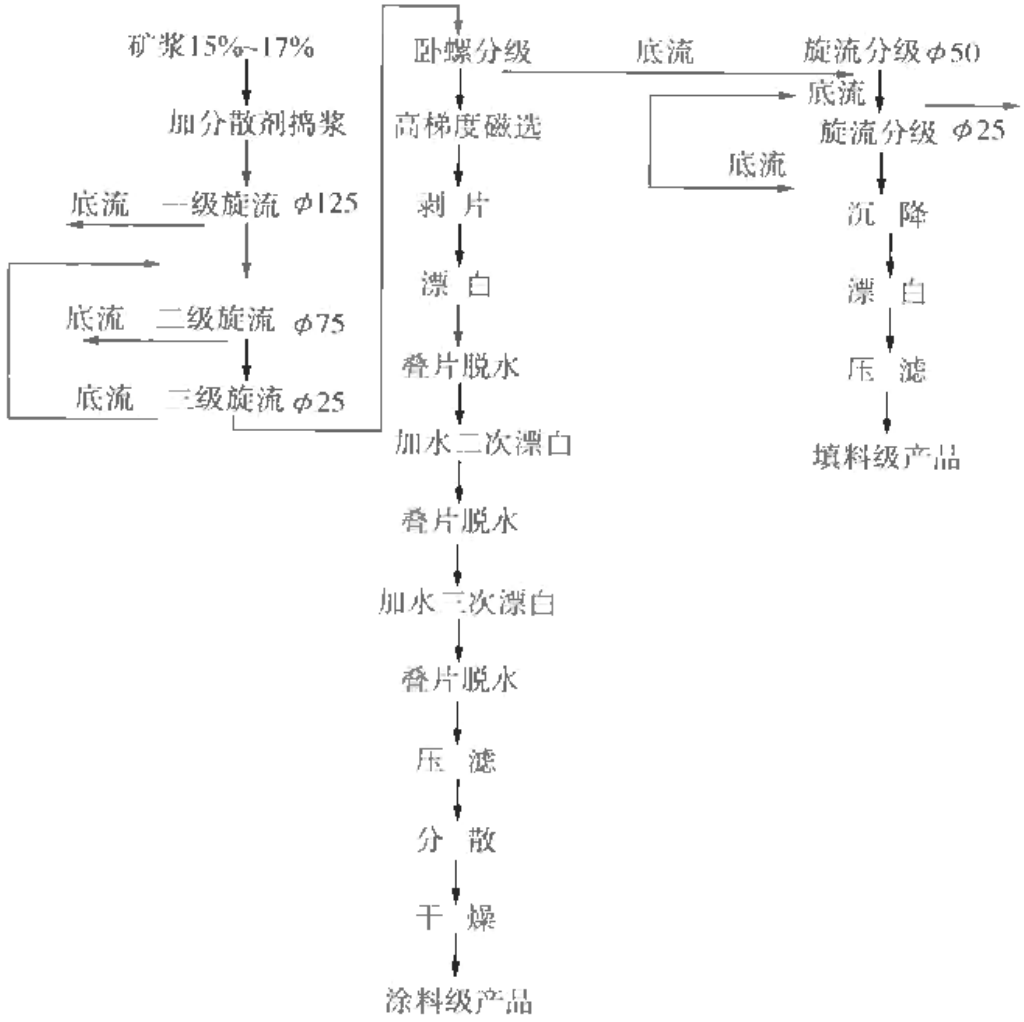


图 4-7 造纸用高岭土生产工艺流程

粉碎(800 目、1250 目)→煅烧→解聚打散→产品(800 目、1250 目、2000 目、3000 目)。

造纸涂料级:原料→水洗除杂→混入药剂→干法粉碎(2μm 大于 80%)→煅烧→混入干磨助剂→解聚打散→产品(1250 目、2000 目、3000 目、2μm 大于 70%、2μm 大于 80%及部分 2μm 大于 90%)。

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

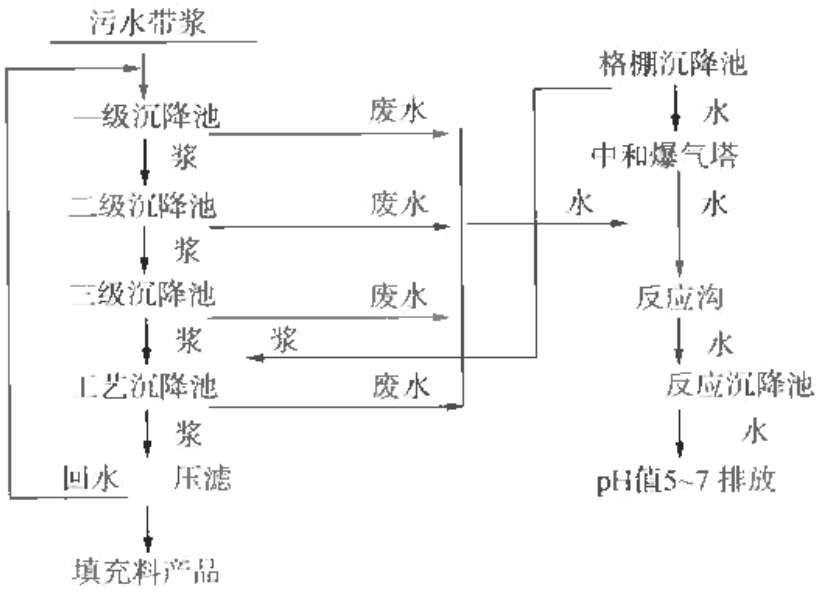


图 4-8 高岭土生产过程的水处理流程

4.4.2 高岭土生产现状

世界上高岭土资源极为丰富，五大洲 60 多个国家和地区均有分布，但主要集中在欧洲、北美洲、亚洲和大洋洲。储量较大的地区有美国佐治亚州，巴西的亚马逊盆地，英国的康沃尔和德文郡，中国的广东、福建、广西、江西和江苏等；此外，还有俄罗斯、捷克、德国和韩国等，上述国家总储量约占世界总储量的 68%。中国非煤系高岭土资源以广东最多，据广东省地质部门勘查，广东西部的茂名盆地高岭土储量居中国探明同类型高岭土储量的第一位，高岭土基础储量达 2.8 亿吨，特别是茂名盆地南部，查明的高岭土资源量达 4.7 亿吨以上，具有储量大、结晶好、粒度细、纯度高、白度高、黏度低等优点，是世界上比较优质的高岭土矿。陕西次之，其他省份还有福建、广西、江西、湖南和江苏等。中国煤系高岭土资源丰富，大型煤矿基本上都伴生有煤系高岭土，已探明储量达 28 亿吨，主要分布在我国北方的东北地区和西北的内蒙古。

亚太浆纸论坛 www.paperchina.com

目前世界上有60多个国家和地区生产高岭土。美国和欧洲的一些国家以及巴西曾是世界高岭土主要生产国家，其中，巴西高岭土生产增加速度很快。目前，根据USGS的统计，美国、英国、巴西、俄罗斯和中国等是世界上最主要的高岭土生产国，其产量占世界总产量的78%。表4-15是根据USGS以及中国2006年国土资源部信息中心的统计，估算出世界各国2002—2006年的产量。

表4-15 各国高岭土产量 单位：万吨

国别	2002年	2003年	2004年	2005年	2006年
伊朗	80	80	80	80	80
韩国	238	285	278	277	300
中国*	657	770	770	723*	752*
墨西哥	68	68	60	87.7	90
西班牙	35	35	35	35	35
捷克			400	400	400
土耳其	37.2	37	53.6	58	60
独联体	600	600	624	624	624
乌兹别克	550	550	550	550	550
德国	377	380	375	375	377
英国	240	240	240	240	240
美国	801	768	776	780	774
巴西	171	180	210	220	240
越南	60	65	65	65	65
其他	1430	1300	1380	1370	1330
总计	4977	5280	5220	5193	5203

亚太浆纸论坛www.maxyaah.com

我国主要高岭土矿区有广东茂名、福建龙岩、江西贵溪、江苏苏州和湖南醴陵等。据2004年资料，中国主要的生产地有：

(1)茂名。茂名高岭土是当前造纸涂布的理想材料，全国造纸企业使用的高岭土有80%来自茂名市茂南矿区，该区已成为全国造纸涂料高岭土最大的生产供应基地和亚洲超细粉体高岭土产品的最大供应基地，并形成一批享誉国内外的品牌，高岭土产品正进入国际市场，也是某些精细化工产品、高级耐火材料、特种陶瓷、建筑新材料、橡胶和塑料的填料，石油催化剂、日用化工品及化妆品的主要原料，在电子信息、国防军工、医疗、新一代功能材料、纳米材料等方面也有广阔的应用前景。2004年10月，联合国工业发展组织与广东茂名市签订了开发合作备忘录，共同开发茂名高岭土资源。茂名的主要生产企业有广东茂名高岭土科技有限公司，1997年建成投产，以生产造纸涂料、油漆涂料、陶瓷釉料三大系列产品为主，目前深加工企业的年生产能力已达到90万吨，实际生产25万吨。茂名山阁瓷土公司，1997年成立的联营企业，年采矿能力50万吨；茂名石化矿业公司，1996年建成投产，年生产能力30万吨，2006年实际产量13万吨。

(2)苏州。生产企业有江苏苏州中国高岭土公司，位于苏州阳山，1975年建成投产，年生产能力25万吨，2006年实际产量20万吨，其中部分为水洗土。

(3)龙岩。生产企业有福建龙岩高岭土有限公司，年产高岭土原矿60万吨，精矿50多万吨；主要生产优质陶瓷原料。经加工改性后，还可用于造纸、橡胶、油漆、涂料等。

(4)北海。生产企业有广西兖矿北海高岭土有限公司，大型国有矿山企业，2001年建成，年生产能力55万吨，2006年实际产量约30万吨，主要用于陶瓷生产。

全国高岭土2006年精矿产量约为360万吨，其中机选土约180万吨，主要集中在江苏苏州、广东茂名和湛江、福建龙岩地区

亚太浆纸论坛www.chinapaper.com

等地。

部分煤系高岭土含高岭石纯度高，晶形比较完整，可用于生产超细煅烧高岭土，国内主要生产单位有淮北金岩高岭土开发公司，生产加工能力为年产 20 万吨，2006 年生产原矿 30 万吨，主要产品为煅烧土；另外还有广西北海、合浦，湖南的界牌、衡山，浙江松阳，河北的沙河、徐水以及山西大同等。

4.4.3 高岭土的应用情况

高岭土被应用于造纸，能够给予纸张良好的覆盖性能和良好的涂布光泽性能，还能增加纸张的白度、不透明度，光滑度及印刷适性，极大地改善纸张的质量。世界造纸用高岭土的市场份额由于碳酸钙的竞争而呈下降的趋势。尽管高岭土的市场份额减少，但在造纸填料和涂料颜料中的消费绝对量增加，不过速度比 GCC 和 PCC 要低。高岭土在造纸工业的应用主要有两个领域，一个是在造纸过程中使用的填料，另一个是在表面涂布过程中使用的颜料。

由于各国资源条件及工业发达程度的差异，其高岭土的应用结构区别较大，如英、美、日等国家 50%以上高岭土都用于造纸工业。其中美国消费顺序是：造纸涂布和填料、耐火材料、油漆、玻璃纤维、催化剂和橡胶工业。中国国内高岭土的消费领域十分广阔，涉及陶瓷（日用陶瓷、建筑陶瓷、卫生陶瓷、工艺美术陶瓷、高压电瓷、低压电瓷、高频瓷、无线电瓷）、造纸、橡胶、塑料、搪瓷、石油化工、涂料、油墨、光学玻璃和耐火材料等 10 多个系列，近 60～70 个品种。由于国内的煤系高岭土（硬质高岭土）比较适合开发为煅烧高岭土，主要应用于各种用途的填料方面。非煤系高岭土与煤系高岭土绝大多数为管状高岭土，黏度大，不能用于造纸涂布，只有广东、广西、河北沙河的高岭土资源可以开发用于造纸涂料。煅烧高岭土由于白度较高，煅烧土在涂料工业的消费量增长较快，在

亚太浆纸论坛 www.paperchina.com

造纸方面应用增多，且多为生产高档铜版纸，价格比较昂贵。国内的煤系高岭土（硬高岭土）比较适合开发为煅烧高岭土，主要应用于各种用途的填料方面。非煤系高岭土主要应用于造纸涂料和陶瓷行业方面。其中软质高岭土55%用于陶瓷和电瓷，22%用于造纸，其他为23%。煤系高岭土中65%～85%用于油漆涂料，造纸5%～15%，橡塑及电缆5%～10%，陶瓷3%～8%，精细化工3%～5%。

中国高岭土的总消费量超过600万吨，2006年出口113万吨。不过，中国优质高岭土供不应求，特别是造纸用涂布级高岭土尚有缺口，每年仍需从国外进口约41万吨。见表4-16和表4-17。

表4-16 2006—2007年中国高岭土进口量

国别	2006年			2007年		
	数量/t	金额/万美元	均价/(美元/t)	数量/t	金额/万美元	均价/(美元/t)
美国	278417.6	5 640.55	202.7	241020.5	4939.43	204.9
巴西	112601.5	2042.35	181.4	70041.3	1298.16	185.3
澳大利亚	663.4	24.50	369.3	870.8	35.09	403.0
英国	4572.9	163.57	357.7	4536.6	163.13	359.6
台湾省	3714.7	118.60	319.3	3638.0	132.32	363.7
马来西亚	2096.1	33.56	160.1	1033.6	20.36	197.0
印尼	619.2	9.90	159.9	501.9	8.68	172.9
泰国	2133.1	25.00	117.2	5099.8	68.07	133.5
日本	3458.1	130.76	378.1	3824.7	126.12	329.8
朝鲜	1413.2	28.03	198.3	1075.5	3.22	30.0
总计	413681.3	8391.20	202.8	337077.5	6967.26	206.7

亚太浆纸论坛www.maxyean.com

表 4-17 2006—2007 年中国高岭土出口量

国别	2006 年			2007 年		
	数量/t	金额/万美元	均价/(美元/t)	数量/t	金额/万美元	均价/(美元/t)
香港	285041.5	323.13	11.3	261498.4	252.57	9.7
孟加拉	9552.3	118.06	123.6	8650.0	69.90	80.8
台湾省	319109.0	669.73	21.0	367595.1	654.36	17.8
日本	128191.3	1295.19	101.0	133124.1	1289.38	96.9
马来西亚	15366.4	226.34	147.3	15828.8	197.34	124.7
韩国	47683.8	459.02	96.3	61656.3	551.55	89.5
菲律宾	29383.3	97.27	33.1	17775.4	88.01	49.5
泰国	556330.0	456.11	82.0	59837.8	423.78	70.8
印度	10619.0	178.23	167.8	10636.3	202.78	190.6
意大利	25843.1	373.03	144.3	41471.6	585.98	141.3
越南	60969.8	227.68	37.3	50756.2	215.98	42.6
荷兰	47352.5	553.95	117.0	2315.5	22.57	97.5
阿联酋	2216.3	31.31	141.3	5048.3	12.95	25.7
印尼	22929.6	268.45	117.1	19051.8	260.27	136.6
总计	1131703.0	6468.10	57.2	1196499.0	7019.70	58.7

世界高岭土的需求将持续增长：消费高岭土的大户是造纸，15%左右高岭土应用在陶瓷、耐火材料、建筑、涂料、橡胶、塑料、农业和化学工业等部门。高岭土市场正面临碳酸钙、滑石和石膏等白色矿物的激烈竞争，同时其需求还受到环境保护问题等影响，行

亚太浆纸论坛www.paper.com

业压力大增。2008年，世界高岭土市场仍保持发展态势，生产量有所增长，实际成交价格也有所上浮，但下半年的全球金融危机，使整个原材料市场变得不景气导致价格下降。中国既是高岭土生产大国，低价卖出资源，又是高岭土生产弱国，每年高价大量进口高岭土。中国应该把丰富的资源同引进技术相结合，立足于深加工，开发新产品，改变中国高岭土产品的进出口结构。

4.5 二氧化钛

二氧化钛是钛铁矿经处理而制得的一种白色颜料，通常有两种形态，即金红石(A)、锐钛矿(R)。多数钛矿在生产钛白粉前都需要浓缩和富集以提高 TiO_2 的含量，富集加工工艺如图 4-9 所示。

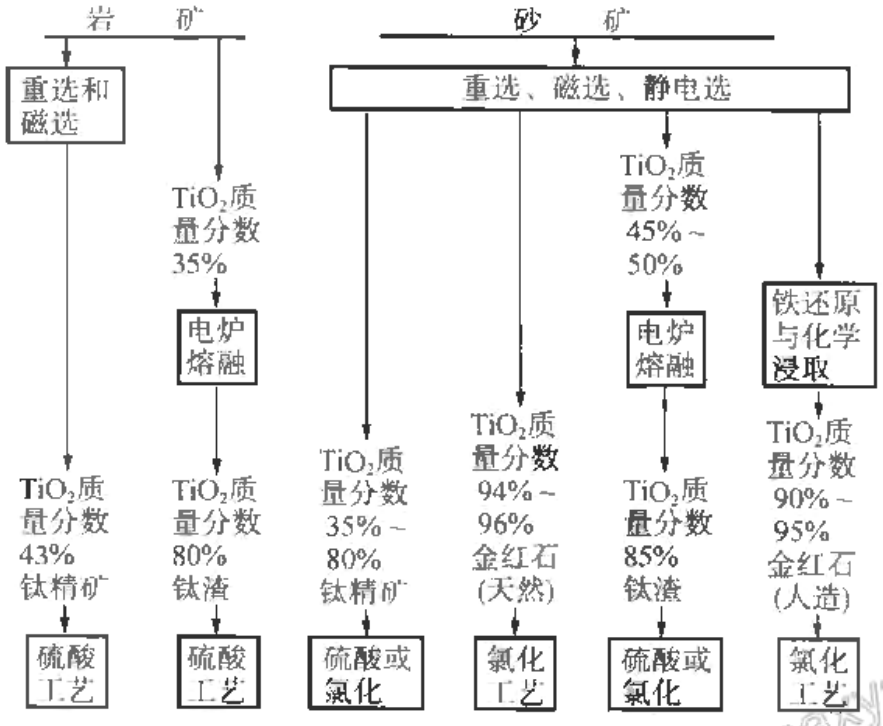


图 4-9 钛矿富集加工工艺图

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

二氧化钛颜料的制造有两种生产工艺：硫酸法和氯化法。R型二氧化钛和A型二氧化钛均可由任一种过程来生产。图4-10、图4-11是这两种工艺流程图。

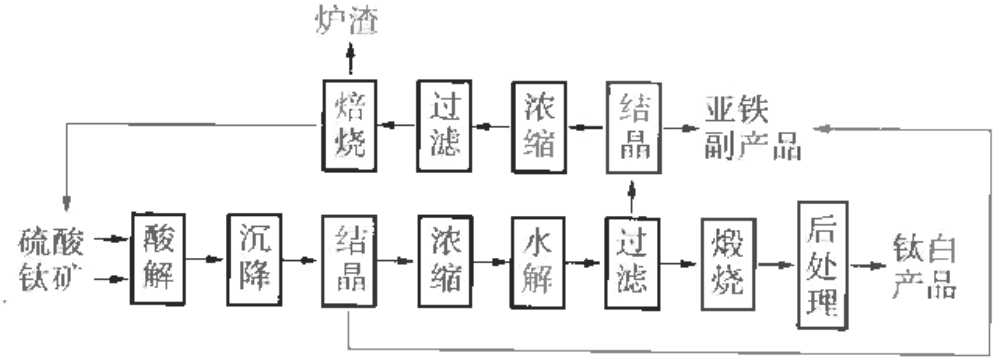


图4-10 硫酸法二氧化钛生产工艺图

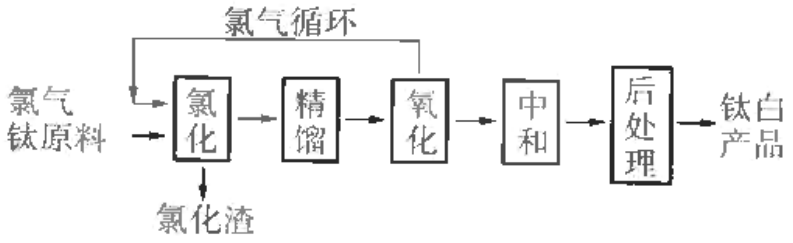


图4-11 氯化法二氧化钛生产工艺图

目前杜邦只使用先进的氯化法工艺来生产。

硫酸法在1931年商业化，先是生产A型二氧化钛(A-Type)，后来(1941年)生产R型二氧化钛(R-Type)，在这种方法中，含钛的矿砂溶于硫酸中，产生钛的溶液及铁和其他金属的硫酸盐。然后经过一连串的步骤，包括化学还原、纯化、沉淀、洗涤、煅烧。最后产生颜料大小不一的二氧化钛中间体。A型二氧化钛和R型二氧化钛硅晶体结构是由核晶过程和燃烧过程控制的。

$$FeTiO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow TiOSO_4 + FeSO_4 + 2H_2O$$

$$TiOSO_4 + H_2O \longrightarrow TiO_2 + H_2SO_4$$

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

氯化法大约是在1950年由杜邦公司商业化的，只用于生产R型二氧化钛。1975年以来，亦已用于生产A型二氧化钛。这个方法包括两个高温无水蒸汽相反应。钛矿和氯气在还原条件下发生反应，生成四氯化钛和金属氯化物杂质，杂质随后清除。

硫酸法和氯化法中，中间产品都是颜料粒子的成簇二氧化钛晶体，这种成簇晶粒必须加以分离（研磨）以得到最佳光学性能。根据最后用途的要求，采用各种湿加工方法来改良二氧化钛，包括硅、铝或锌的水合氧化物在颜料粒子表面上沉淀，可以使用个别的水合氧化物处理法或不同处理法的组合，以获得最佳性能。

纳米 TiO_2 作为具有优异化学物理性能的白色无机填料，被广泛应用于涂料、造纸、塑料、印刷油墨、化纤、橡胶、搪瓷、电焊条、催化剂、化妆品等行业。现应用开发较多的是在环保、光催化剂、汽车、太阳能电池、化妆品等领域。如利用纳米 TiO_2 的光催化活性降解水中的有机污染物、氧化有毒的无机物、杀灭细菌；纳米 TiO_2 与珠光颜料配合，制备具有随角异色效应的高档汽车面漆；利用纳米 TiO_2 极强的紫外线屏蔽能力将纳米 TiO_2 与日用化妆品配合，制成防紫外线的高档化妆品等。随着对纳米 TiO_2 性能更深入的研究，它的应用范围会更加广泛。因此制备出性能优异的纳米 TiO_2 显得颇有价值。

TiO_2 微粒的实验室制备方法多种多样，但是多数的制备方法还处于探索阶段，其中液相法中的几种方法由于工艺简单、条件温和，被多数人所看好。只要严格控制工艺条件，就可以制得粒径小、粒度分布窄、分散性好的纳米 TiO_2 粉体，液相法中以 $TiOSO_4$ 和 $TiCl_4$ 液相沉淀法最有发展潜力。以硫酸法钛白（二氧化钛，TiO_2）生产过程中的中间产物硫酸氧钛（$TiOSO_4$）或偏钛酸（H_2TiO_3）为原料制备纳米 TiO_2 具有原料来源广泛、价格低廉、生产成本低等特点，是工业生产纳米 TiO_2 的最佳原料选择。采用偏钛酸为原料，尿素为沉淀剂，均匀沉淀法生产纳米 TiO_2 的原料和工

亚太浆纸论坛www.paperchina.com

艺路线如图 4－12 所示。

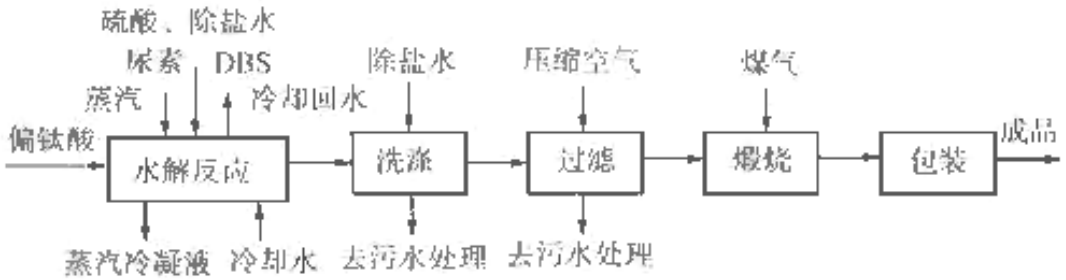


图 4－12 纳米二氧化钛生产流程

4.6 造纸填料新技术

4.6.1 概述

抄纸时填料加入可以替代部分纤维原料，但也带来一些负面效果。随着填料加入量的增加，首先在纸页的形成过程中破坏了纤维间的结合力，使纸张的强度下降。其次，由于抄纸脱水过程中较强的作用力，使得填料在纸页中的保留率下降，大量的细小填料粒子流失。还有，增加纸机磨蚀，降低施胶剂的使用效果，增加白水循环体系中细小组分的含量，印刷过程中易出现掉毛掉粉现象，且廉价的碳酸钙填料通常不能有效地应用于机械浆的弱酸性至近中性造纸及松香胶施胶纸/纸板的生产，在一定程度上增加了实际应用的困难性及复杂性。近年来，纸业界更加关注通过对造纸填料的改性途径，来提升填料的自身特性，旨在提高填料的保留率以及减少因填料加入对纸张质量的负面影响。国际上有实力的大公司都在开展填料增强方向的研究，研究内容主要为填料的改良及功能化，造纸填料性能改善研究已成为一个极具潜力的研究领域，新型改性填料产品将成为打开造纸工业市场的另一把钥匙。

我国造纸业的快速发展，带动了造纸矿物粉体材料的消费增

亚太浆纸论坛 www.paperchina.com

长，促进了非金属矿加工业的技术进步。2005 年我国机制纸和纸板总产量达到 5600 万吨，矿物粉体材料消费量超过 443 万吨。2007 年总产量达到 7000 万吨，矿物粉体材料消费量超过 560 万吨。近年估计各类矿物粉体对纸张产量消费比例在 8.8%～8.9%，造纸业 2010 年指导性规划，纸和纸板产量 7 500 万吨，以此推算，造纸矿物粉体材料消费量将达到 660 万吨/年。碳酸钙、高岭土、滑石粉等主要非金属矿物粉体是现代造纸业不可缺少的重要原料，功能性矿物粉体和新矿种的开发利用也受到造纸业和非矿加工业的关注。表 4－18 列出了 2001—2005 年造纸用主要矿物粉体材料的消费量。图 4－13 是 2005 年造纸用矿物填料/颜料的消费不同比例饼状图。

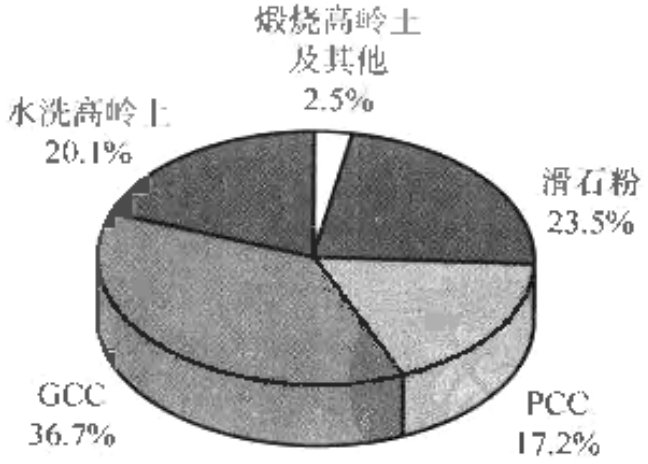


图 4－13 造纸用矿物填料/颜料的消费分配(2005 年)

从图表可看出重质碳酸钙 GCC、滑石粉、水洗高岭土和轻质碳酸钙 PCC 是最主要的颜料，占总用量的 97.5%。其中用作涂布颜料和造纸填料的比例和种类又有区别。就高岭土而言，根据资料，几乎全部进口水洗高岭土和 90%以上的国产精细高品质水洗高岭土都用于造纸涂料颜料。以往国产高岭土较少用于造纸填料。近几年，水洗高岭土和干法研磨的中低档产品用于造纸填料比例增多。碳酸钙中 GCC 近几年来消费量增长速度居于造纸用

亚太浆纸论坛 www.paperasia.com

表 4-18 2001—2005 年造纸用主要矿物粉体材料的消费量

	滑石粉		重质 $CaCO_3$		轻质 $CaCO_3$		水洗高岭土		煅烧高岭土		其他		合计	
	消费量/万 t	同比增长/%	消费量/万 t	同比增长/%	消费量/万 t	同比增长/%	消费量/万 t	同比增长/%	消费量/万 t	同比增长/%	消费量/万 t	同比增长/%	消费量/万 t	同比增长/%
2001	103.25		61.3		35.7		47		1.5		1.2		249.95	
2002	114	10.41	75	22.35	49	37.26	53	12.77	1.8	20.0	2.1	75.0	294.9	17.98
2003	103	-9.65	101	34.67	56.1	14.5	69.5	31.13	2.4	33.33	6.2	195.24	338.2	14.68
2004	98.9	-3.98	134.8	33.47	64.8	15.5	81.9	17.84	2.36	-1.67	7.34	18.39	390.1	15.35
2005	105	6.17	161.6	19.88	77.7	19.91	87.5	6.84	2.3	-2.54	8.4	14.44	442.5	13.43
年均增长率/%	74		27.59		21.79		17.27		12.27		75.77		15.36	

注：①其他，2002 年以前为钛白粉、硅灰石、立德粉、缎白、硫酸钡，2003 年以后包括：沸石、膨润土、二氧化硅（合成或天然）、石膏、合成硅酸钙（锡）、白云石、海泡石、三氧化二铝、氧化钙、透闪石、氢氧化镁（铝）、云母、合成无机矿物纤维等；②水洗高岭土中包括伊利石、绢云母、埃洛石、叶蜡石、地开石的涂料和填料产品；③滑石中包括高钙滑石、白云石滑石、叶蜡石、绿泥石等。

亚太浆纸化 www.maxyeah.com

矿物质品种之首，消费量也最多，是最重要的一种造纸矿物质。造纸用 PCC 虽然开发了涂布颜料级品种，但目前还是以用作填料为主。不同地区所选用的主导品种也有所不同，北美造纸工业以高岭土为主，欧洲以碳酸钙为主，亚洲以滑石粉为主。目前，我国造纸用白色矿物颜料（包括填料）约 250 万吨/年，滑石粉约占 61%，高岭土约占 14%，重钙约占 17.5%，轻钙约占 7%，其他 0.5%。不断增加填料用量是纸品生产的目标，因而填料性能的改变非常必要，造纸填料正朝着表面改性和功能化方向发展。

4.6.2 造纸填料的研究概况

造纸填料可代替大量的纸浆纤维用于造纸过程，同时提高纸张的不透明度、白度、光泽度、平滑度、透气度、尺寸稳定性、油墨吸收性等，具有十分广阔的应用前景。然而，随着加填量的增加，纸张的强度及挺度往往会受到负面影响，增加白水循环体系中细小组分的含量，印刷过程中易出现掉毛掉粉现象。造纸填料的相关研究集中于减轻或避免造纸填料应用过程中所产生的相关负面效应、改善纸张性能、提高经济效益。要实现这些目标，必须对填料进行改性。下面介绍一些填料改性的技术。

4.6.2.1 基于天然高分子沉积膜的改性技术

某些天然高分子化合物在一定条件下可用于无机填料的改性，并可在填料粒子表面形成一层有效的沉积膜，此沉积膜在含水体系（如浆料体系）中难于溶解或不溶解，使改性填料具有较好的稳定性。经改性处理后，相应加填纸或纸板的强度性能等可得到显著改善，并有望应用较高的加填量。目前，国际上出现的基于天然高分子沉积膜的改性技术主要包括基于淀粉沉积膜的改性技术和基于纤维素或甲壳素沉积膜的改性技术两大类。

1. 基于淀粉沉积膜的改性技术

淀粉类物质在一定条件下可在填料粒子表面形成一层具有一

亚太浆纸论坛 www.lhpaper.com

定疏水性、在含水体系中难于溶解的天然高分子沉积膜，相关改性填料具有较好的应用性能。例如，将淀粉颗粒加入到沉淀碳酸钙悬浮液中，对混合物进行挤压处理，得到糊状物，再将糊状物在90℃下处理3h使淀粉发生溶胀，形成部分交联的凝胶状物质，经相应研磨处理和分散处理后，可得到表面覆有部分疏水性淀粉沉积膜的改性产物，当此改性填料用于造纸加填时，其在浆料体系的溶解度较小，覆盖于填料粒子表面的沉积膜具有良好的稳定性。对于改性填料的应用性能而言，未改性淀粉与改性淀粉的应用效果基本相当。基于淀粉沉积膜改性技术可同样应用于高岭土，并进一步简化实施路线，如先将淀粉在一定温度下进行糊化处理，再将其与高岭土混合，所得混合物经真空干燥及研磨处理后，即可得到相关改性产物。未改性淀粉与改性淀粉的应用效果基本相当，且当改性高岭土填料用于造纸过程时，其粒子表面的淀粉沉积膜在浆料体系中具有一定的润胀趋势，可进一步促进填料与纤维的结合，有利于改善相关纸张的强度性能。将高岭土填料加入到3%～4%的未改性淀粉悬浮液中，对混合物进行蒸煮处理，再在搅拌下将蒸煮后的混合物加入到硫酸铵溶液中，此时体系中析出高岭土-淀粉复合物，经过滤及洗涤处理后，即可得到改性填料。经改性处理后，高岭土粒子表面为淀粉沉积膜所覆盖，形成粒子尺寸相对较大的复合物填料，其在水成浆料体系中具有很小的溶解度，与未改性高岭土相比，可显著改善相关纸张的强度性能。借助于淀粉与脂肪酸或脂肪酸盐的复合反应也可用于基于淀粉沉积膜的改性填料的制备。将经预糊化处理的淀粉与脂肪酸或脂肪酸盐复合，复合物与填料悬浮液（碳酸钙或高岭土）混合，再经相关处理后即可得到改性填料。与未改性填料相比，所得改性填料可有效改善纸张的强度性能，且由于脂肪酸或脂肪酸盐具有较强的疏水性，改性填料也可有效起到施胶增效作用，可提高纸张抵抗液体渗透的能力。

亚太浆纸论坛 www.nlexyeah.com

2. 基于纤维素或甲壳素沉积膜的改性技术

与淀粉不同，未经改性处理的纤维素（如微晶纤维素）和甲壳素是完全不溶于水的，若将其用于造纸过程，其结构和性能不会受体系中的水、化学助剂及温度的影响。将纤维素或甲壳素溶于相应的溶剂中，在一定条件下可得到均匀的聚合物溶液，将一定量的填料引入到聚合物溶液中，填料粒子不但不会发生溶解，且可十分稳定地存在于体系中，引入填料后体系的黏度也随之下降，形成一个稳定的体系。将一定量的非溶剂引入该体系中，体系中可析出沉淀（也可在体系发生沉淀之前或沉淀过程中鼓入一定量的气体），经洗涤、干燥及研磨处理后，在一定条件下可得到复合填料或改性填料，其中纤维素或甲壳素可紧密地覆盖于填料粒子表面。对于改性填料的结构形态而言，在很大程度上受填料类型、非溶剂的种类及温度的影响。基于纤维素或甲壳素沉积膜的改性技术适用于二氧化钛、高岭土及碳酸钙等填料，与未改性填料相比，改性填料可较为有效地改善纸张强度性能，如果成本降低，可用于高加填量纸或纸板的生产。此外，经改性处理后，填料的留着性能往往也可得到显著改善。

4.6.2.2 基于水溶性聚合物的改性与处理技术

某些水溶性聚合物在一定条件下可部分吸附于填料粒子的表面，用于无机填料的改性与处理。对于水溶性聚合物而言，当其相对分子质量较低时，主要借助于吸附作用等附着于填料粒子表面，改善填料与纸浆纤维的结合力，而当其相对分子质量较高时，除可产生吸附作用外，也可在一定程度上对填料起到预絮聚作用，使多个填料粒子聚集在一起，形成尺寸较大的填料粒子。采用水溶性聚合物对填料进行改性与处理，除可改善填料的应用性能外，由于某些水溶性聚合物本身也可用作造纸湿部助剂，因此经改性与处理后的填料可进一步改善纸张性能，或提高浆料留着率及改善浆料滤水性能等。然而，由于水溶性聚合物在浆料体系中具有良好

亚太浆纸论坛 www.chinapaper.com

的溶解性，因此当将其用于填料的改性与处理时，其用量不宜过高，否则大量的水溶性聚合物不易留着于纸张中，由此可增加湿部环境的复杂性。聚乙烯醇、三聚氰胺-甲醛树脂、阴离子淀粉、阳离子淀粉、两性淀粉、纤维素衍生物、聚酰胺类聚合物及聚二烯丙基二甲基氯化铵等在一定条件下均可较为有效地用于填料的改性与处理。

4.6.2.3 基于无机化合物的改性与处理技术

许多无机化合物在一定条件下可用于填料的改性与处理，以改善填料在造纸中的应用性能。目前有研究表明，氟化氢、六偏磷酸钠、磷酸、氯化钙、氯化钡、硫酸钠、硅酸钠、稀硫酸及硫酸铝、铝酸钠等可用于造纸填料级碳酸钙的溶解抑制改性，使其有效地用于机械浆的弱酸性至中性造纸，对于拓展碳酸钙填料的应用范围、降低造纸成本具有十分重要的意义。此外，国内已有研究表明，采用 $Al_2O_3 \cdot H_2O$ 等用于滑石粉填料的改性，经改性处理后，填料在纸张中的留着率可在一定程度上得到改善。

4.6.2.4 其他相关技术

对于无机填料的工程化及功能化改性而言，除以上几类技术外，目前国际上还出现了其他相关技术。胶乳类物质在一定条件下可用于填料的改性与处理，如采用阴离子苯乙烯-丁二烯胶乳对碳酸钙填料进行改性与处理后，可在一定程度上改善碳酸钙加填纸或纸板的强度性能并赋予其抵抗液体渗透的能力，即改性填料也可起到施胶剂的作用。阳离子型有机金属络合物偶联剂在一定条件下用于沉淀碳酸钙的改性与处理，可改善纸张的强度性能，提高填料留着率。固体石蜡及 AKD 蜡在一定条件下也可用于填料的改性与处理，如在一定温度下将固体石蜡及 AKD 蜡加入到滑石粉填料悬浮液中，使石蜡及 AKD 吸附于滑石粉填料粒子的表面，经相关处理后可得到改性滑石粉填料，当将其用于造纸加填时，纸张可获得较高的抵抗液体渗透的能力，即改性滑石粉填料也

亚太浆纸 www.paperasia.com

是新型施胶助剂。

各种填料改性新技术在实际生产运用过程中必须考虑更多的因素，除技术本身的先进性和优越性外，必须能满足工业化生产的条件，并在工业生产成本的可接受范围内。基于淀粉包覆的填料改性是最有综合优势的崭新技术。

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

5 变性淀粉

5.1 淀粉的基础知识

5.1.1 概述

淀粉属于水溶性高分子物质，具有资源丰富、价格便宜、可化学改性及生物降解等优点，被广泛应用于造纸过程，如湿部的增强、助留助滤、表面施胶、涂布胶粘剂及纸板的层间结合等。淀粉广泛存在于植物之中，如植物的根、茎、果实以及种子。依淀粉的来源不同，可分为谷类淀粉、薯类淀粉、豆类淀粉、其他淀粉。①谷类淀粉：以玉米、小麦、大米、高粱等粮食原料加工成的淀粉。在造纸中可作胶料和涂料；在纺织中可作浆料；在食品中可作为增稠剂、胶体生成剂、保潮剂、乳化剂、粘合剂等。②薯类淀粉：以木薯、甘薯、马铃薯、豆薯、竹芋、山药、蕉薯类为原料加工成的淀粉，可作为食品添加剂、填充剂、胶粘剂等。③豆类淀粉：以绿豆、蚕豆、豌豆、豇豆、混合豆等豆类为原料加工成的淀粉，可制作粉丝、粉条等。④其他类淀粉：以菱粉、藕粉、荸荠、橡子、百合、慈姑、西米等为原料加工成的淀粉，多用于食品工业，橡子淀粉主要在纺织业中作浆料使用。

依淀粉的处理方法不同可分为原淀粉（天然淀粉）和变性淀粉两种。原淀粉是来自植物原料没有化学变化的淀粉。造纸用淀粉一般为变性淀粉。

不同的植物所含淀粉量不同，粮食类特别多，质量分数达

亚太浆纸论坛 www.paperyea.com

60%～70%；其次是豆类，质量分数为30%～50%；薯类较少，为10%～30%；如表5-1所示。

表5-1 不同植物的淀粉质量分数(干基)

品种	质量分数/%	品种	质量分数/%	品种	质量分数/%
糙米	75～80	燕麦(不带壳)	50～60	绿豆	50～55
玉米	64～78	燕麦(带壳)	30～40	赤豆	58
甜玉米	20～28	荞麦	35～48	大豆	2～9
高粱	69～70	黑麦	54～69	花生	5
小麦	58～76	甘薯①	15～29	豌豆	21～49
大麦(不带壳)	56～66	木薯①	10～32	绵皮豌豆	60～70
大麦(带壳)	38～42	马铃薯①	8～29	蚕豆	35

①湿基。

表5-2 淀粉品种的直链和支链含量

淀粉品种	直链淀粉含量/%	支链淀粉含量/%	淀粉品种	直链淀粉含量/%	支链淀粉含量/%
大米	17	83	木薯	17	83
小麦	24	76	马铃薯	22	78
玉米(普通)	27～29	71～73	甜玉米	70	30
糯玉米	0	100	甘薯	20	80
糯米	0	100			

通常认为，淀粉有两种结构，即直链淀粉和支链淀粉，淀粉来源不同，两者含量相差明显，普通淀粉含有20%～50%的直链淀粉，不同淀粉来源的直链淀粉和支链淀粉含量如表5-2所示。直链淀粉(见图5-1)是α连接的1,4键结合大分子，相对分子质量

亚太浆纸论坛 www.in.apyeah.com

因植物种类而异，谷类如玉米和小麦相对分子质量小，块根如马铃薯相对分子质量高。支链淀粉（见图5-2）是a连接的1,6键结合大分子，相对分子质量较直链大，每隔25～30个葡萄糖基就有一个支链。淀粉相对分子质量很大，平均相对分子质量为200万～20000万。工业上直链淀粉用途更多。

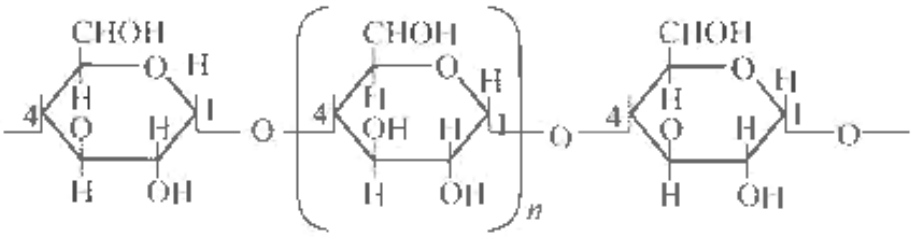


图5-1　直链淀粉分子结构及碳原子标号

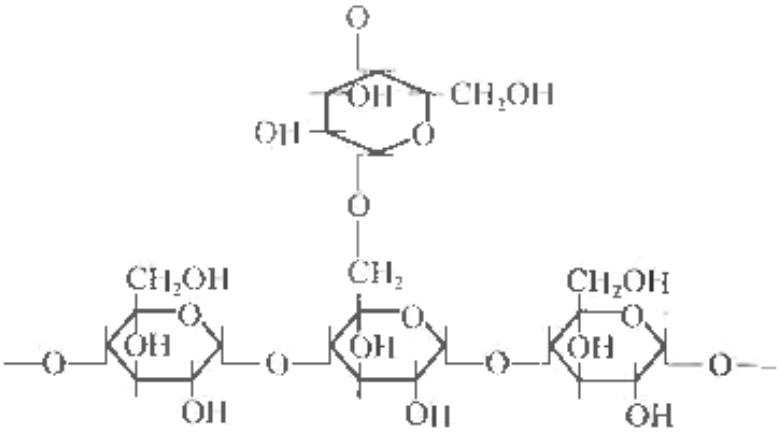


图5-2　支链淀粉分子结构

5.1.2　变性淀粉的生产

原淀粉冷水不溶，糊液又不稳定易老化、成膜差，耐机械搅拌和耐热性也差，还缺乏耐水性和乳化能力。因此它的应用受到了限制。为了扩大淀粉的应用范围，如在食品、医药、造纸、纺织、冶金、建筑以及农林等方面就需要对淀粉进行变性衍生处理。

变性淀粉是通过物理或化学方法使淀粉分子链被切断、重排

亚太浆纸网 www.maxpeah.com

或引入其他化学基团以改变其结构而获得。淀粉的主要改性方法有醚化、酯化、氧化、酶转化、交联化、接枝等方法，其中醚化有阳离子化、羟烷基化、羧甲基化；酯化有乙酰化、磷酸盐化。通过改性，使淀粉的黏度、稳定性和离子性质发生改性，拓展应用范围，增强使用效果。

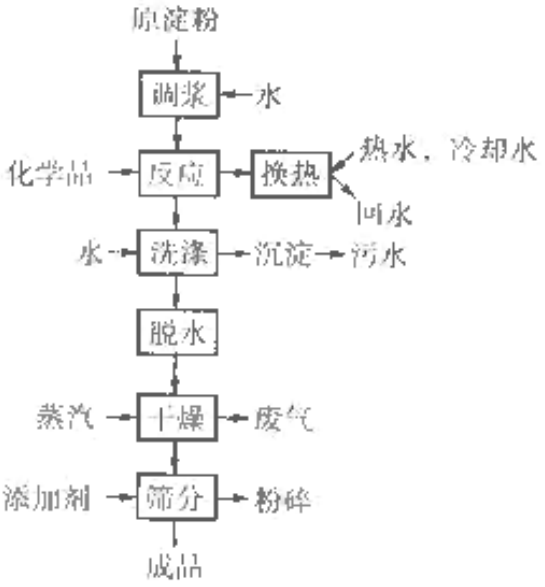


图 5-3 湿法生产变性淀粉的流程

目前已开发的变性淀粉品种已有两千多种。其生产方法主要有湿法、干法、滚筒干燥法和挤压法等几种，其中最主要的生产方法还是湿法，即将淀粉分散在水或其他液体介质中，配成一定浓度的悬浮液，在一定温度条件下与化学药品进行氧化、酸化、酯化、醚化、交联等反应制备变性淀粉的方法。湿法生产变性淀粉的流程见图 5-3。

5.1.3 造纸用变性淀粉的种类

造纸中使用变性淀粉主要有以下品种。

(1)氧化淀粉类：通过采用氧化剂氧化原淀粉而得到的变性淀粉，常用的氧化剂为次氯酸盐、高锰酸钾、高碘酸、过氧化氢；简单制备方法为，在淀粉乳浆中添加有效氯 5%～10%的次氯酸盐溶液，此时 pH 值、温度、次氯酸盐、碱和淀粉的浓度需要控制。用约 3%的氢氧化钠溶液调节 pH 值至 8～10，改变时间、温度、pH 值、淀粉品种、次氯酸盐浓度和次氯酸盐添加速度，能够生产出多种不同的产品。当氧化反应达到要求程度时，将 pH 值降至 5～7，加入亚硫酸氢钠溶液或二氧化硫气体以除去其中多余的氯

亚太浆纸在线 www.napaper.com

来终止反应。氧化淀粉具有黏度低、稳定性好、透明度高等特点。被广泛应用于造纸、纺织、食品和医药工业。

(2)淀粉醚类:淀粉中部分或全部羟基被醚化的变性淀粉,醚化淀粉有羟烷基淀粉、羧甲基淀粉、阳离子淀粉等。淀粉醚对于酸、碱、温度和氧化剂的作用都稳定,能通过酸和热的作用水解成糊精、糖,或经次亚氯酸氧化成不同产品,但醚取代基仍保持不变。

(3)淀粉酯类:淀粉中部分或全部羟基被脂化的变性淀粉,主要酯类淀粉有淀粉磷酸单酯、淀粉醋酸酯、淀粉还原酸酯、淀粉烯基琥珀酸酯、脂肪酸淀粉酯。酯类淀粉能溶于冷水,低温中黏度稳定,有高的透明度。

(4)交联淀粉类:用双官能或多官能团的试剂,使其大分子之间形成交联的变性淀粉,具有较高的糊化温度,糊黏度稳定,交联淀粉膜强度高,对酸、碱、剪切力、冻融稳定性好,被广泛用作增稠、施胶、胶粘等。

(5)接枝共聚淀粉类:淀粉与丙烯腈、丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酸甲酯、丁二烯、苯乙烯和其他人工合成高分子单体起接枝共聚反应生成接枝共聚物。最大特点是具有高度吸水性能,可作为增稠剂、吸收剂、上浆剂、胶粘剂和絮凝剂。生产所得的共聚物不溶于水,能溶于树脂和塑料。

(6)酸处理淀粉:在糊化温度以下,用无机酸处理淀粉,改变其性质的产品称为酸变性淀粉。反应机理是,在用酸处理淀粉的过程中,酸作用于糖苷键使淀粉分子水解,淀粉分子变小。淀粉颗粒是由直链淀粉和支链淀粉组成,前者具有 α-1,4 键,后者除 α-1,4 键外,还有少量 α-1,6 键,这两种糖苷键被酸水解的程度存在差别。由于淀粉颗粒结晶结构的影响,直链淀粉分子间经由氢键结合成晶态结构,酸渗入困难,其 α-1,4 键不易被酸水解。而颗粒中无定形区域的支链淀粉分子的 α-1,4 键、α-1,6 键较易被酸渗入,发生水解。制备过程为,使用浓淀粉淤浆,含固量为 36%~40%,加热到糊

亚太浆纸在线 www.chinapaper.com

化温度之下(常为 40～60℃),加入无机酸并搅拌一个小时或几个小时,达到所要求的酸度或转化度。酸处理淀粉糊化后黏度低、老化性大、易皂化、无其他淀粉的膨胀性能。老化后坚固性强、黏合力大。适合于成膜性及黏结性要求的地方,如纸袋粘合、纸板层合、纺织上浆。

5.1.4 淀粉在造纸工业应用

淀粉在造纸工业的应用领域较多,在湿部、成纸、表面施胶和涂布阶段都可应用,在湿部用作干强剂、助留剂和助滤剂,在成纸过程中用作层间粘合剂,在涂布过程中用作涂料的胶粘剂等,如图 5－4 所示。



图 5－4 淀粉在造纸生产中的应用领域

(1)湿部添加。在造纸之前,加入一定量经糊化的变性淀粉糊液,使其与纤维作用,从而起到:提高物理强度,提高纸的档次、节约优质纤维。助留作用:提高细小纤维、填料、染料等的留着率,降低白水中这些物质的含量,降低生产成本,减少水污染。助滤作用:使脱水过慢的浆料,提高网上脱水速度,提高湿纸页进入压榨部和干燥部时的干度,从而可减少湿部纸页在抄造过程中的断头,降低干燥能耗,提高车速;改善施胶效果,提高施胶剂的留着率,减少施胶剂的用量及对纸张强度的影响。应用于湿部添加的变性淀粉有阳离子淀粉、阴离子淀粉、多元变性淀粉等。

(2)层间喷雾。利用喷雾的方法,把变性淀粉浆均匀地喷在纸板上。其应用机理是:当纸板在纸机湿部成形时,把淀粉颗粒分散在水中形成悬浮浆状物,喷在纸板上,淀粉颗粒与纤维均匀地混合

亚太浆纸论坛 www.paxyan.com

在一起，随后在烘缸处获得热量而凝胶化。淀粉浆喷雾施用于多网造纸机的各结合层面，可提高纸张的层间结合强度，防止分层现象；提高挺度、环压及表面强度。

(3)表面施胶。变性淀粉作为表面施胶剂加到纸的表面，可使纸张具有光滑的表面；提高纸页的抗水性、耐破度、耐折度、抗张力、抗分层强度、环压强度等纸张物理指标；赋予纸张抗酸、抗碱特性。用作表面施胶剂的变性淀粉有：酸变性淀粉、酶转化淀粉、氧化淀粉、乙酰化淀粉、羟烷基淀粉、阳离子淀粉、阴离子淀粉、两性淀粉等。

(4)涂布粘合。用变性淀粉作胶粘剂涂布加工纸，能使颜料颗粒相互粘结并粘附在纸张上；能防止涂料在制作时出现胶水现象；能提高刮刀涂布时的流变性；有较宽的粘度范围，可满足大多数涂料的黏度要求；能够与许多乳胶具有良好的相容性，改善合成乳胶的性能；可代替昂贵的化学合成粘结剂降低涂布纸的生产成本；提高纸张的适印性能，使印刷时不易掉毛、掉粉、断头和糊版，并能控制纸张油墨的吸收性、平滑性、光泽度、白度等。

5.2 氧化淀粉

淀粉在酸、碱、中性介质中与氧化剂作用，氧化所得的产品称为氧化淀粉。用于氧化的淀粉主要是玉米淀粉、木薯、马铃薯和甘薯，氧化剂分为酸性介质氧化剂、碱性介质氧化剂和中性介质氧化剂。前者如硝酸、铬酸、高锰酸钾、过氧化氢、卤氧酸、过氧醋酸、过氧脂肪酸和臭氧等；碱性介质氧化剂有碱性次卤酸盐、碱性高锰酸钾、碱性过氧化物、碱性过硫酸盐等；中性介质氧化剂有溴、碘等。工业上生产氧化淀粉主要采用次氯酸钠、过氧化氢和高锰酸钾氧化剂。

氧化原理：淀粉$(C_6H_{10}O_5)_n$是α-D-葡萄糖缩聚物，主要由

亚太浆纸论坛www.maxyear.com

直链和支链淀粉组成，分别约占27%和73%(玉米淀粉)。支链与直链淀粉的不同之处在于：除了共有的α-1,4苷键外，支链淀粉每隔20～25个葡萄糖单元有一个以α-1,6苷键相连的支链。每个葡萄糖单元2,3,6位置上各有一醇羟基(—OH)，是淀粉分子中活性基团。氧化反应主要发生在葡萄糖的2,3,6位C上及1,4位的环间苷键上(见图5-1和图5-2淀粉的分子结构)。氧化结果除苷键断裂外，有限地引入醛基和羧基，使淀粉分子官能团发生变化，部分解聚。氧化剂不同，淀粉的氧化机理不同，高锰酸钾主要发生在淀粉无定形区的C6原子上，把伯羟基氧化为醛基，而仲羟基不受影响，碳链不断开。高碘酸只发生在C2—C3上，C2—C3键断裂，产生—CHO，得到双醛淀粉。次氯酸钠主要发生在C2、C3原子上，不但发生在无定形区，而且渗透到分子内部，并有少量的断链。H_2O_2在碱性条件下使C6上的伯羟基氧化成羧基。通常情况下，酸性条件下醛基因为生成缩醛、半缩醛，含量比碱性条件下高。碱性条件下羧基含量比酸性条件下高。

淀粉氧化反应过程中分子链上引入了羧基和羰基，使直链淀粉的凝沉作用降到最低，大大提高了糊液的稳定性、成膜性、粘合性和透明度。氧化程度主要取决于氧化剂的种类和介质的pH值。图5-5和图5-6是羧基氧化淀粉和羰基氧化淀粉的流程图。

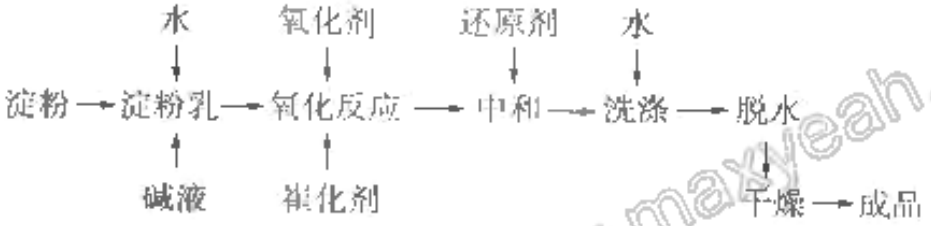


图5-5 羧基氧化淀粉生产流程

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com



图 5-6　羰基氧化淀粉生产流程

生产羧基氧化淀粉时，玉米淀粉或高直链玉米淀粉在 pH 值 8.5 时，经次氯酸钠氧化 8h，羧基和羰基数比约为 2∶1，增加次氯酸钠浓度有利于羧基和羰基含量增加；在 pH 值 8～9 时氧化马铃薯淀粉，当次氯酸钠浓度增加时，羧基和羰基的比值增大；反应介质不同，原料的存在形式不同，氧化结果也有差异。在碱性介质中，淀粉和碱形成钠盐，次氯酸钠主要以 ClO⁻的形式存在；在酸性条件下，淀粉被质子化或水解，次氯酸钠以 HOCl 或 Cl_2 形式存在；中性条件下，次氯酸钠则以 HOCl 和 ClO⁻形式存在。总之，pH 值由低到高的变化过程中，羧基含量逐渐提高。双氧水氧化性较强，分解产物是水，是一种无污染的氧化剂。此氧化剂在非催化条件下，反应速度较慢，通常采用催化工艺，常用的催化剂是 Fe^{2+} 或 Cu^{2+}，亚铁盐催化氧化是游离基反应。

工业生产羰基淀粉分为一步法和两步法。一步法过程是指在羰基淀粉的制备过程中，淀粉的氧化和碘酸转换成高碘酸的过程均在同一个容器内进行。两步法过程是指在制备过程中，淀粉的氧化和碘酸转换成高碘酸的过程是分开进行的，即用 HIO_4 溶液氧化淀粉，分离出淀粉后，在另一个容器中将 HIO_3 转换成 HIO_4，HIO_4 继续氧化下一批淀粉。而碘酸转换成高碘酸的常用方法是电解法。电解法回收 HIO_3 普遍使用的均是含 Ag 的铅板作为阳极材料，过量铅对产品污染是较严重的，尤其是一步法过程，最终产品中铅含量很高，两步法可以克服这一弊端，现代工业生产多采用后者。

淀粉和高碘酸按一定的摩尔比进行反应，反应也易控制。而

亚太浆纸论坛 www.paper.com

通过调节其反应摩尔比，可以制备出任意羰基含量的羰基淀粉。在反应过程中，高碘酸将淀粉氧化成羰基淀粉，而其本身被还原成HIO_3，可以回收以循环使用。

不同氧化剂的氧化淀粉介绍如下。

5.2.1 次氯酸钠氧化淀粉

在此氧化剂作用下，淀粉分子的还原端葡萄糖环状结构容易在C1位氧原子处断裂(开环)，而在C1位上形成一个醛基，这样，C1位醛基、C2位伯醇羟基和C3位仲醇羟基，通常认为有三个类型的基团(醛基、伯、仲醇羟基)可以被氧化成羧基和羰基。氧化剂渗入到淀粉颗粒中，主要作用于非结晶区，导致淀粉分子解聚。

次氯酸钠制备方法是将氯气通入冷的10%氢氧化钠溶液中，或在漂白粉中加入碳酸钠生成。反应式为

$$2NaOH+Cl_2 \xrightarrow{4℃} NaOCl+H_2O+NaCl+103.14J(放热)$$

或

$$Ca(OCl)_2+Na_2CO_3 \longrightarrow 2NaOCl+CaCO_3\downarrow$$

氧化淀粉的制备工艺流程如图5-7所示：

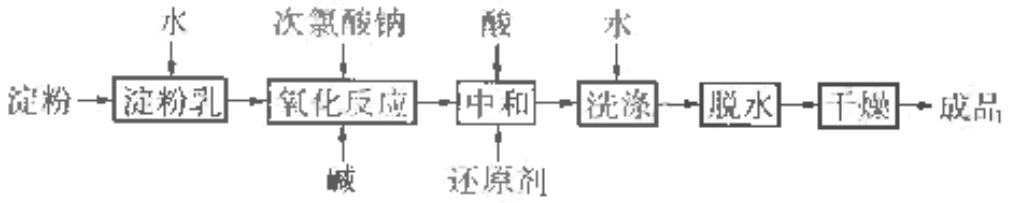


图5-7 氧化淀粉的生产工艺流程

淀粉乳质量分数控制在33%～44%，一般为40%，反应温度一般为30～50℃，因为是放热反应，所以要控制次氯酸钠的添加速度和冷却温度。pH值控制在8～9，在反应过程中因为有酸的生成使pH值降低，需不时地滴加碱使pH值稳定。

亚太浆纸论坛www.apcpaper.com

制备举例：

配制40%的淀粉乳，保持搅拌，速度为60r/min，用2%NaOH调pH至8～10，在1～2h内加入次氯酸钠溶液（有效氯5%～8%），不断搅拌，并用稀盐酸调节pH值，在氧化过程中则应加入稀碱调节pH值，达到氧化程度后，用稀酸中和至pH值为6～6.5，再用亚硫酸氢钠（$NaHSO_3$）或通二氧化硫气体还原过量的次氯酸钠，清洗产品，除去淀粉降解产生的水溶物和氯化钠等。干燥过程保持温度不能过高，否则淀粉变黄。

5.2.2 过氧化氢氧化淀粉

过氧化氢在碱性条件下生成活性氧，使淀粉糖苷键断裂，生成羰基和羧基。生产过程为，将25%和30%的淀粉乳注入反应罐中，用2%的氢氧化钠溶液调节pH到10，维持温度在50℃，加入1.5%（对淀粉干量）的过氧化氢，反应一定时间，过滤、洗涤、干燥得产品。

在酸性条件下，过氧化氢也可制备氧化淀粉，但工业应用还较少。

5.2.3 高锰酸钾氧化淀粉

高锰酸钾可在中性和酸性条件下反应制备氧化淀粉。在中性或弱酸性介质中，它可分解成原子氧：

$$2KMnO_4 + H_2O \longrightarrow 2MnO_2 + 2KOH + 3[O]$$

在强酸性介质中，它可生成更多的原子氧：

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O + 5[O]$$

生产过程为，将30%～35%的淀粉乳注入反应罐内，加入3mol/L浓度的硫酸0.1L，搅拌均匀，慢速加入1.8%（对淀粉干量）的高锰酸钾，在一定温度下反应直至乳液由咖啡色变成纯白色，过滤、洗涤、干燥得产品。

亚太浆纸论坛 www.chinayzh.com

5.2.4 淀粉氧化度的测定

准确称取已充分干燥的样品 0.2 g 于锥形瓶中，加 0.25 mol/L的 NaOH 标准溶液 10.00 mL，缓慢振荡使其溶解得淡黄色溶液，置于沸水中，控制温热时间 1 min，随即在流水下冷却 1 min，溶液呈深黄色，然后加 0.5 mol/L 标准盐酸溶液 10.00mL，用少许蒸馏水淋洗锥形瓶瓶壁，加入半勺活性炭，充分摇荡，过滤得无色透明澄清溶液。加入 2 滴酚酞试剂，用 0.25 mol/L NaOH 标准溶液进行滴定，至微红色保持 0.5 min 不褪色为止，读取所耗体积数(mL)，以下式计算：

$$(DAS)=(V_1C_1-V_2C_2)\times100\times162/m$$

式中，C_1 为标准 NaOH 溶液浓度；V_1 为消耗 NaOH 溶液体积数，mL；C_2 为标准 HCl 溶液浓度；V_2 为消耗 HCl 溶液体积数，mL；m 为样品质量，g。

5.3 醚化淀粉

醚化淀粉是淀粉分子中的羟基与反应活性物质生成的醚，包括羟烷基淀粉、羧甲基淀粉、阳离子淀粉等。淀粉的醚化可提高粘度稳定性和强碱性稳定性，醚化淀粉应用广泛。

5.3.1 羟烷基淀粉

淀粉与环氧烷化合物反应生成羟烷基淀粉醚衍生物，产品主要有羟乙基和羟丙基淀粉。羟乙基淀粉制备是淀粉与环氧乙烷或氯乙醇在碱性条件下反应，反应方程式如下：

$$St\text{—}O^- + CH_2\text{—}CH_2 \longrightarrow St\text{—}O\text{—}CH_2CH_2O^-$$

$$St\text{—}O\text{—}CH_2CH_2O^- + H_2O \longrightarrow St\text{—}O\text{—}CH_2CH_2OH + OH^-$$

亚太浆纸论坛 www.maxy.com

$$StO^- + ClCH_2CH_2OH \longrightarrow StOCH_2CH_2OH + Cl^-$$

催化剂包括 NaOH、KOH、吡啶、三乙胺、季铵氢氧化物，磷酸盐、羧酸盐，最常用的是 NaOH。反应乳液质量分数为 30%～40%，反应温度 30～50℃，反应时间十几小时以上。干法反应的温度较高，70～100℃，反应时间短，10h 以内。制备举例如下：

制备 30%浓度的淀粉乳，加入 20%(对水量)的 Na_2SO_4，加入 1.5%NaOH、盐和碱搅拌下加入到淀粉中，通氮气除去空气，后加入 5%(对淀粉干量)环氧乙烷，升温到 38℃反应 22h，用盐酸中和至 pH 值为 5，过滤、水洗、干燥得产品(低取代度羟乙基淀粉)。

高取代度羟乙基淀粉需要采用有机溶剂而不用水。将 200 份玉米淀粉分散在 133 份含 5%水和溶有 6 份 NaOH 的乙酸中，然后加入 32 份环氧乙烷，在密闭容器中，于 38℃下反应 24h，用醋酸中和，过滤、洗涤、干燥得产品。

羟丙基淀粉是环氧丙烷在碱性条件下与淀粉起醚化反应制得。反应方程式如下：

$$St{-}O^-\ Na^+ + CH_2{-}CH{-}CH_3 \xrightarrow{NaOH} St{-}O{-}CH_2CHCH_3 + NaOH$$

(环氧丙烷中 O 为三元环上的氧；产物中 OH 为羟丙基上的羟基)

环氧丙烷的反应活性高是由于环张力大，易于开环，取代主要发生在淀粉分子中脱水葡萄糖单位的 C2 碳原子仲羟基上，与环氧乙烷相似。催化剂最常用的是 NaOH，质量分数为 5%～7%，用量为干淀粉的 0.5%～1.0%。还有磷酸盐、Na_2SO_4、$CaCl_2$、NaCl、羧酸及叔胺等。环氧丙烷用量为干淀粉的 5%～10%，反应温度 40～50℃，反应时间数小时，依产品而定。制备举例如下：

将 500 份淀粉分散于 800 份水中，水中已溶有 5 份 NaOH 和 70 份 Na_2SO_4，加入 50 份环氧丙烷，在 18℃下搅拌半小时，升温至 49℃，反应 8h，用盐酸中和至 pH 值为 5.5，过滤、洗涤、干燥得产品，此为低取代度羟丙基淀粉。

亚太浆纸论坛 www.paxyeah.com

高取代度羟丙基淀粉需采用有机溶剂而不用水。在装有回流冷凝器的反应器中，加入 16.7 份水，6 份 NaOH 和 150 份异丙醇及 100 份玉米淀粉，加入 100 份环氧丙烷，加热至 45℃，回流开始时，加入 0.3 份 H_2O_2，升温至 75℃，反应 7h，此时不回流，反应完全后用冰醋酸中和，用异丙醇洗涤、干燥得产品。

另外不采用有机溶剂的高取代度羟丙基淀粉的制备方法介绍如下。将 35%的马铃薯淀粉乳于 55℃下加热搅拌 20h，再加淀粉量的 30%环氧丙烷，分两次加入，随后加入 NaOH（对淀粉用量 1.5%）和 Na_2SO_4（对水的 20%），淀粉与水比为 30∶70，于 35℃下反应 24h，中和、过滤、洗涤、干燥得产品，取代度达 0.70。

5.3.2 羧甲基淀粉

在碱性条件下，淀粉与一氯乙酸或其钠盐醚化，可制备羧甲基淀粉（CMS）。它是一种阴离子淀粉醚，可溶于冷水，应用广泛。反应方程式如下：

$$St-ONa+ClCH_2COOH \longrightarrow St-O-CH_2COONa+NaCl+H_2O$$

羧甲基取代反应首先发生在 C2 和 C3 碳原子上。

反应条件多种，有在水介质中反应、在非水介质中反应、湿法反应及干法反应等。反应温度及时间，反应物浓度因介质条件变化也有不同。制备举例如下：

在水介质中，将马铃薯淀粉 1kg 分散于 950mL 水中，水中已含有 8.4mL 环氧氯丙烷，再加入 50mL 含 5g 的氢氧化钠水溶液，通过 140℃热辊压，糊化成片状立不溶交联淀粉，为半成品。取此半成品 100g，与含有 34g NaOH、39g 一氯乙酸和 377mL 水溶液混合，放置一夜，水洗、干燥、磨碎，得产品。

在非水介质中，将淀粉分散于 80%甲醇水溶液中，水中已含有一定量的氢氧化钠，加入一定量氯乙酸，混合 30min，在一定温度里反应一定时间，中和，过滤，用 80%甲醇溶液洗涤、干燥得产

亚太浆纸公司 www.maxyean.com

品。

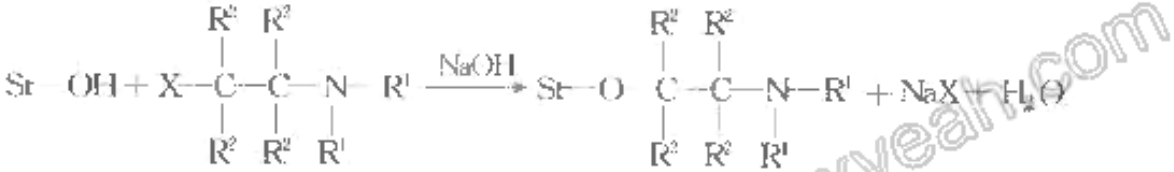
半干法条件下制备：将 100 份玉米淀粉，先通氮气，加入 40% 浓度 NaOH 碱液 24.6 份，于 23℃搅拌 5min，再喷入 16 份 75%—氯乙酸钠溶液，于 34℃反应 4h 后，温度上升到 48℃，保持通氮，使反应物水分降低到 18.5%，在 60 ～ 65℃下反应 1h，70 ～ 75℃下反应 2 h，80 ～ 85℃下反应 2.5h，冷却至室温，得羧甲基淀粉产品。

干法条件下制备：将 100g 淀粉、25g 一氯乙酸钠和 5g NaOH 混合，20℃保持搅拌反应 24h，产品取代度较低，水溶性也低。

5.3.3 阳离子淀粉

淀粉与胺类化合物反应生成含有氨基和铵基的醚衍生物，氮原子上带有正电荷。根据胺类化合物结构或产品的特征，阳离子淀粉可分为叔胺型、季铵型、伯胺型、双醛型、络合型、两性型。阳离子淀粉是一类很重要的淀粉醚类衍生物，被广泛应用于造纸工业。

叔胺型阳离子淀粉是较早开发的品种，在碱性条件下，醚化剂与淀粉分子的羟基发生双分子取代反应，且反应适宜于极性溶剂中进行，醚化剂有 β-卤烷基、2,3-环氧丙基、3-氯-2-羟丙基的叔胺化合物，反应式如下：



式中，X 为卤元素氯、溴或碘；R^1 为任何 C1 ～ C18 烷基或取代的 C1 ～ C18 烷基；R^2 为氢或 C1 ～ C18 烷基或取代的 C1 ～ C18 烷基。

醚化取代主要发生在 C2 碳原子羟基上。碱性醚化条件下，

亚太浆纸论坛 www.maxyean.com

产品为游离碱，用酸中和后产品转为季铵盐型，氮原子带有正电荷，反应式为：

$$St-O-CH_2CH_2N(CH_2CH_3)_2 \xrightarrow{HCl} St-O-CH_2-CH_2-\overset{H}{\underset{|}{N^+}}(CH_2CH_3)_2Cl^-$$

叔胺烷基淀粉醚也可用环氧叔胺作为醚化剂，还可用 3-氯-2-羟丙基二乙基叔胺，产物都可转变为季胺型阳离子淀粉。

叔胺型阳离子淀粉制备举例：玉米淀粉 500g，分散在 700mL 水中，用 0.1mol/L 的 NaOH 调 pH 值至 11，加热至 50℃，加入 20g β-二乙基氨基氯盐酸盐，保持搅拌，反应 2h，用盐酸调 pH 值至 4.5 左右，过滤、用水清洗、干燥得叔胺烷基阳离子淀粉。

季胺型阳离子淀粉是叔胺或叔胺盐与环氧丙烷反应生成的具有环氧结构的季铵盐，再与淀粉醚化反应生成季铵型阳离子淀粉。反应式如下：

$$R_3N+Cl-CH_2-\underset{O}{CH-CH_2} \longrightarrow H_2C\underset{O}{-\!-\!}CHCH_2\overset{+}{N}R_3Cl^- \xrightarrow[NaOH]{St\ OH}$$

$$St-O-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2\overset{+}{N}R_3Cl^-$$

也可用叔胺与丙烯氯起反应，得丙烯三甲季铵氯，再用氯气进行次氯酸化，除去丙烯基中的双键生成氯化醇，氯化醇与环氧试剂在不同的 pH 值条件下互相转移。反应式如下：

$$R_3N+Cl-CH_2-CH=CH_2 \longrightarrow CH_2=CH-CH_2-\overset{+}{N}R_3Cl^- \xrightarrow[\text{或 } Cl_2]{HOCl}$$

$$H_2C\underset{Cl}{-}CH\underset{OH}{-}CH_2\overset{+}{N}R_3Cl^- + H_2C\underset{OH}{-}CH\underset{Cl}{-}CH_2\overset{+}{N}R_3Cl^-$$

$$H_2C\underset{Cl}{-}CH\underset{OH}{-}CH_2\overset{+}{N}R_3Cl^- + H_2C\underset{O}{-\!-\!}CH-CH_2\overset{+}{N}R_3Cl^-$$

亚太浆纸论坛 www.maxyean.com

季胺型阳离子淀粉可在全 pH 值范围内带有电荷，因而比叔胺型阳离子淀粉更优越，在造纸工业中，季铵型阳离子淀粉已成为应用最广的一种品种。

采用三甲基胺和环氧氯丙烷作为醚化剂的制备举例如下：18.5g 环氧氯丙烷与 11.8g 三甲基胺混合，分散在 100mL 水中，在室温下搅拌 5h，于 30℃真空浓缩成浆。后将 162g 玉米淀粉用 250mL 水分散，加入 10gNaCl 和 2.8 g NaOH，在 40℃搅拌 17h，用盐酸调 pH 值至 7，过滤、清洗、干燥得阳离子季铵淀粉醚。

现场自制阳离子淀粉是造纸企业常用的方法，制备举例如下：将 120 份马铃薯淀粉、1880 份水、4.8 份 NaOH 和 4.8 份 β-二乙基氯盐酸混合，混合料通过连续加热器，升温至 100℃，流出速度 100～150mL/min，得阳离子淀粉糊化物。产品可直接用于造纸过程。

阳离子淀粉分子上再引入阴离子基，如磷酸或硫酸、磺酸、羧酸基团可制得阴阳两性淀粉衍生物。如引入磷酸根或羧酸根的两性淀粉，可提高填料留着率，增强纸张强度。引入黄原酸（$-CS_2-$）的两性淀粉，用于牛皮纸浆内施胶能提高湿强度。

制备举例如下：100 份玉米淀粉、3 份醚化剂（如 $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Cl \cdot HCl$）、6 份 $Ca(OH)_2$ 和 125 份水混合，在室温下搅拌反应 16h，用酸调 pH 值至 3，得二乙基氨乙基阳离子淀粉。取 100 份此产品与 125 份水和 4 份 $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ 混合，pH 值为 6，在室温下搅拌 1h，在通风炉中于 130℃加热 3h，冷却、水洗、干燥得两性淀粉。

还有其他的醚化淀粉，如在碱性条件下，采用丙烯腈与淀粉反应制备氰乙基淀粉，在碱性条件下，淀粉与丙烯酸胺反应生成丙酰胺淀粉；在碱性条件下，淀粉与活性卤代甲苯反应制备苯甲基淀粉；在碱性条件下，淀粉与丙烯腈和乙酸乙烯酯反应制备乙酰氰乙基淀粉。但是造纸工业阳离子淀粉用得最多的是季铵盐型。

亚太浆纸论坛 www.chinapaper.com

阳离子淀粉的制备可采用湿法、干法和半干法。

湿法制备是在碱性条件下，添加10%～20%的硫酸钠或食盐以防止淀粉膨胀，NaOH与试剂的摩尔比为2.6∶1，试剂与淀粉的摩尔比为0.05∶1，淀粉乳质量分数为35%～40%，反应温度40～55℃，反应介质pH值为11～11.5，反应时间4～24h，反应结束后，用盐酸中和至pH值5.5～7.0，然后离心、洗涤、干燥得产品。湿法生产工艺反应条件温和，生产设备简单，反应转化率高，但阳离子醚化剂需纯化，否则副反应较多，后处理困难，用水量大，废水污染问题突出。

干法制备阳离子淀粉是先将淀粉与试剂掺和，在60℃左右干燥，于120～150℃下反应约1h得产品，反应转化率40%～50%。这种方法的阳离子醚化剂不必精制，不必进行后处理，无废水污染，工艺简单，反应周期短。但转化率低，设备工艺要求比较高。

半干法制备阳离子淀粉是利用碱催化剂与阳离子剂一起和淀粉均匀混合，在60～90℃下反应1～3h，反应转化率75%～95%。这种方法具备湿法和干法的优点，是一种很适宜的生产方法。

另外，还有一种制备阳离子淀粉的方法，称为就地生产阳离子淀粉。产品使用单位自行利用醚化剂和原淀粉现场制备阳离子淀粉的方法，用户不必对产品水洗、干燥、包装，合成的淀粉胶液直接应用，这在造纸行业采用较多。

5.4 酯化淀粉

酯化淀粉是淀粉羟基被无机酸及有机酸酯化而得的产品，分为无机酸酯淀粉和有机酸酯淀粉。前者有淀粉磷酸酯、淀粉硝酸酯等。有机酸酯淀粉较多，主要有淀粉醋酸酯、淀粉顺丁烯二酸酯等。

淀粉易与磷酸盐起反应生成磷酸酯淀粉，磷酸为三价酸，能与淀粉分子中3个羟基起反应生成磷酸一酯、二酯和三酯，淀粉磷酸

亚太浆纸论坛 www.paper.com

一酯也称为磷酸单酯，是工业上应用最广泛的磷酸酯淀粉。制备淀粉磷酸单酯的反应物是正磷酸盐(NaH_2PO_4/Na_2HPO_4)、焦磷酸盐($Na_2HP_2O_7$)、偏磷酸盐($Na_4P_2O_7$)、三聚磷酸盐($Na_5P_3O_{10}$)、有机含磷试剂等。如用磷酸氢二钠和磷酸二氢钠混合盐为酯化剂，与淀粉在155℃加热反应可生成淀粉磷酸酯。反应式如下：

$$St\text{—}OH + NaH_2PO_4/Na_2HPO_4 \longrightarrow St\text{—}O\text{—}\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{P}}\text{—}ONa$$

淀粉与无机磷酸盐的反应都是在高温下进行，制备流程包括前处理、酯化、后处理三步骤。前处理是使反应物与淀粉混合均匀，浸泡法和干法都可以实现，两者流程如图5-8所示。

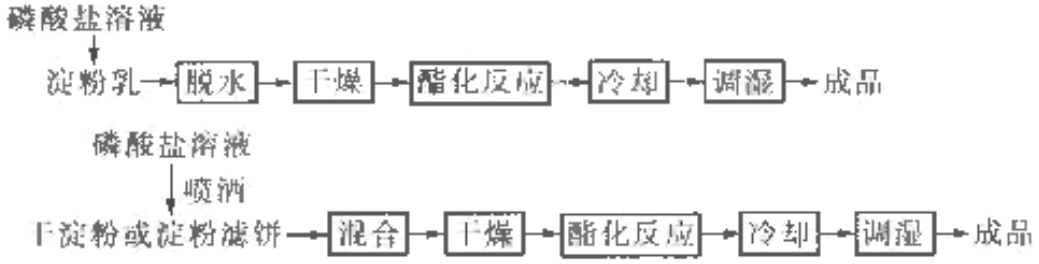


图5-8　无机酸酯淀粉生产流程

浸泡法是将淀粉与磷酸盐混合搅拌10～30min，在40～45℃下干燥，然后加热反应、冷却，得产品。干法是直接将反应物喷雾在淀粉上，混合干燥，再反应得产品。

酯化反应是在pH值(4～7)较低条件下，反应时间2～3h，反应温度150～160℃，反应温度升高，反应速度加快，但导致淀粉裂解，色泽中深。

淀粉磷酸单酯制备举例：将180份玉米淀粉加到含有34.5份磷酸二氢钠和96份磷酸氢二钠的190份水中，调pH值为5.5，于50℃下搅拌10～30min，过滤、干燥，在150℃加热反应，得产品。

亚太浆纸论坛 www.paperyear.com

还可以，将质量为淀粉质量5%的三聚磷酸钠溶液喷雾到干淀粉上、混合均匀，干燥，然后在120～130℃下加热反应1h，将产物冷却、水洗、干燥，得产品。

淀粉与有机酸酯化主要产品是淀粉醋酸酯，又称乙酰化淀粉或醋酸酯淀粉，它是淀粉与乙酰剂在碱性条件下反应得到的酯化淀粉，常用的乙酰剂有醋酸酐，酯酸乙烯酯和醋酸等，醋酸在碱性条件下作用于淀粉生成醋酸酯淀粉的反应式如下：

$$St\text{—}OH + (CH_3CO)_2O \xrightarrow[\text{pH值}7\sim11]{OH} St\text{—}O\text{—}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{—}CH_3 + CH_3COONa + H_2O$$

以醋酸乙烯酯与淀粉反应制备的醋酸酯淀粉的反应式如下：

$$St\text{—}O^- + CH_2{=}CH\text{—}O\text{—}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{—}CH_3 = St\text{—}O\text{—}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{—}CH_3 + CH_3CHO$$

醋酸酯淀粉的制备流程图如图5-9所示。

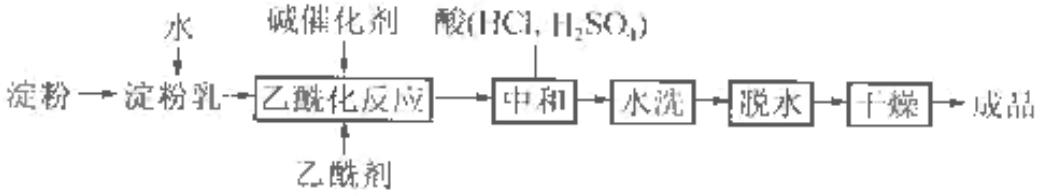


图5-9 醋酸酯淀粉的生产流程

一般淀粉乳控制在40%，最高44%，碱控制在3%左右，pH值控制在碱性范围，如7～11。反应温度为室温或更低温度，反应时间为2～4h。生产举例如下：

将162g淀粉分散于220mL水中，于25℃下，加入3% NaOH，保持搅拌，调节pH值为8，后加入0.1mol/L醋酸酐10.2g，同时加入碱液保持pH值8～8.4，醋酸酐加完后，用0.5mol/L盐酸调节pH值至4.5，过滤、洗涤、干燥，得产品。

淀粉还可与其他酸酯化生成多种不同淀粉酯，如淀粉黄原酸

亚太浆纸论坛 www.paperyeah.com

酯、淀粉烯基琥珀酸酯、淀粉硫酸酯、淀粉氨基甲酸酯、淀粉丁二酸酯、淀粉磺酸基丁二酸酯、淀粉乙酰乙酸酯等。

5.5　交联淀粉

淀粉的醇羟基与具有二元或多元官能团的化学试剂形成二醚键或二酯键，使两个或两个以上的淀粉分子之间架桥在一起，呈空间网状结构，这类淀粉就是交联淀粉。用于制备交联反应的交联剂很多，主要有环氧氯丙烷、甲醛、三氯氧磷、三偏（或三聚）磷酸钠、六偏磷酸钠等。前两种交联剂发生醚化反应，余下的交联剂为酯化反应。

5.5.1　醚交联反应

环氧氯丙烷（也叫表氯醇）分子中具有活泼的环氧基和氯基，是一种常用的交联剂，反应条件温和，反应速度较慢、易于控制。反应式如下：

$$2St\text{—}OH + CH_2\text{—}\underset{\diagup\ \diagdown}{\overset{O}{CH}}\text{—}CH_2Cl \longrightarrow St\text{—}O\text{—}CH_2\text{—}\overset{OH}{\overset{|}{CH}}\text{—}CH_2\text{—}O\text{—}St + HCl$$

环氧氯丙烷　　二淀粉甘油

式中，St—OH 代表淀粉（下同）。

甲醛与淀粉反应可分为两步，一为开始阶段，此时醛与淀粉的醇基形成半缩醛；二为交联阶段，生成产物缩醛，反应式如下：

$$2St\text{—}OH + CH_2{=}O \xrightarrow{H^+} St\text{—}O\text{—}CH_2\text{—}O\text{—}OH$$

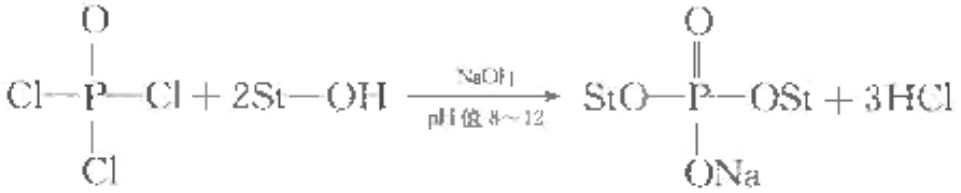
$$St\text{—}O\text{—}CH_2\text{—}O\text{—}OH + St\text{—}OH \xrightarrow{H^+} St\text{—}O\text{—}CH_2\text{—}O\text{—}St + H_2O$$

5.5.2　酯交联反应

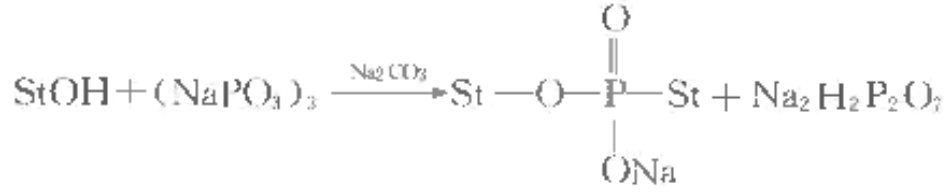
酯交联型交联淀粉主要有以下几种，三氯氧磷（$POCl_3$）在 pH

亚太浆纸论坛 www.maxyeah.com

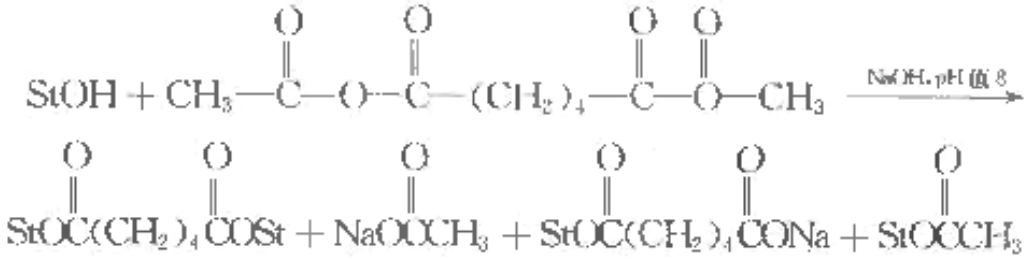
值为 10～12、温度 20～30℃条件下与淀粉反应，生成磷酸二淀粉酯；三偏磷酸钠($NaPO_3$)或六偏磷酸钠在 pH 值为 9～12，反应温度为 50℃条件下，与淀粉反应生成磷酸二淀粉酯；己二酸与醋酸混合酸酐在 pH 值为 8、温度 50℃条件下与淀粉反应，生成己二酸淀粉双酯、单酯及醋酸淀粉酯。三种交联反应的方程式分别为：



三氯氧磷　　磷酸二淀粉酯



三偏磷酸钠　　磷酸二淀粉酯　焦磷酸二氢钠



5.6 接枝淀粉

淀粉与反应型单体聚合，形成接枝共聚产物为接枝淀粉。与反应的单体有丙烯腈、丙烯酰胺、丙烯酸、乙酸乙烯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等，接枝共聚的方法可分为三类，自由基引发法、离子相互作用法、缩合加成法。淀粉接枝共聚主要采用自由基引发法，产物在高分子絮凝剂、高吸水材料、造纸助剂、油田化学材料、降解塑料等领域应用广泛。

亚太浆纸论坛 www.paperchina.com

自由基引发接枝共聚物法包括物理引发和化学引发，前者有光引发和辐射引发，后者有过氧化物引发剂。目前广泛应用的引发方式是过硫酸铵、硝酸铈铵、高锰酸钾等引发以及 Fenton's 试剂（如 H_2O_2—$FeSO_4$）引发和辐射引发。引发体系总结如表 5－3 中。

表 5－3　淀粉接枝引发体系

氧化剂	还原剂	单体	淀粉类型	内容
铈		醋酸乙烯酯	玉米淀粉	反应规律
		丙烯酸丁酯	玉米淀粉	反应规律
		丙烯酸乙酯	玉米淀粉	酶解性
		丙烯酸甲酯	玉米淀粉	制备
		甲基丙烯酸甲酯	交联淀粉	金属离子吸附
		丙烯腈	交联淀粉	金属离子吸附
		丙烯腈	交联淀粉	合成
		丙烯腈	洋芋淀粉	吸水性
		丙烯腈	玉米淀粉	结构表征
		丙烯酰胺	淀粉	絮凝性
		丙烯酰胺	淀粉	合成及性能
过氧化氢	亚铁盐	丙烯腈	玉米淀粉	合成及吸水性
	亚铁盐	丙烯腈	交联淀粉	离子吸附性
	亚铁盐	丙烯酰胺	玉米淀粉	反应规律
	硫脲	丙烯酰胺	玉米淀粉	废水处理
	硫脲	丙烯酰胺	淀粉	工用
	亚铁盐	醋酸乙烯酯	淀粉	反应规律

亚太浆纸论坛 www.maxyeah.com

续表 5-3

氧化剂	还原剂	单体	淀粉类型	内容
高锰酸钾		丙烯腈	木薯淀粉	吸水剂
		丙烯酰胺	马铃薯淀粉	制备
		丙烯酰胺	木薯淀粉	胺甲基化
		丙烯酰胺	木薯淀粉	反应规律
锰(Mn^{3+})盐		丙烯腈	玉米淀粉	动力学
		丙烯腈	玉米淀粉	形态、结构
过硫酸盐	亚硫酸氢钠	丙烯酸甲酯	玉米淀粉	反应规律
		丙烯腈	木薯淀粉	合成
		丙烯酸乙酯	玉米淀粉	制备
		丙烯酸	可溶性淀粉	制备及性能
		丙烯酰胺	玉米淀粉	制备

制备接枝淀粉聚合物举例：淀粉与丙烯腈接枝共聚，将淀粉 0.62mol 和丙烯腈 1.89mol 分散于 400mL 水中，分别用过氧化氢（100mol/mol 淀粉）、硫酸亚铁铵（1mol/mol 淀粉）和抗坏血酸（10mol/mol 淀粉）引发，所得共聚物含聚丙烯腈均为 50%。接枝效率为 83%。另外用铈盐引发举例如下，淀粉乳用氮脱氧，再与丙烯腈混合，然后与铈盐同时按一定速度加入反应器中，保持搅拌，于 30℃下反应几分钟后由底部流出，真空过滤，水洗干燥得产品。

淀粉与丙烯酰胺接枝共聚方法如下，将 30 份淀粉与 400 份水调成淀粉乳，升温到 80℃通过氮气 1h，冷却至 30℃，再与 1200 份甲醇、70 份丙烯酰胺、30 份硝酸铈盐和 0.1 份 N,N-亚甲基双丙烯酰胺混合，在 35℃下搅拌 3h，干燥得产品。

亚太浆纸论坛 www.paper.com

5.7 造纸工业变性淀粉新技术

5.7.1 用作造纸增强剂的淀粉

用作造纸增强剂的淀粉主要有：阳离子淀粉、阴离子淀粉、两性淀粉及多元变性淀粉、接枝共聚淀粉和双醛淀粉等。不同的淀粉加入量和加入点对纸张的灰分含量、物理强度和印刷性能均有影响。在浆料中加入淀粉后，加强了纤维与填料之间的结合力，对填料在纸页上的保留，纸张粗糙度、匀度和表面强度的改善有一定的好处，从而提高了纸张的印刷质量。纸张的干强度主要是由氢键的结合而产生的，阳离子淀粉由于自身羟基的相互作用或与纤维素分子中氢氧基间作用，形成了许多新的氢键结合，从而成为很好的干强剂。

两性淀粉一般是先对淀粉阳离子化，再引入阴离子来制得两性淀粉；也有先导入阴离子，再对其进行醚化来完成。两性淀粉比阳离子淀粉能更有效地提高纸页的强度、填料留着率和纸机的滤水，从而可提高纸机车速，大大减轻白水处理负荷。以木薯淀粉为原料，用湿法工艺在质量分数为 50% 的乙醇水溶液介质中以 NaOH 为催化剂，与氯乙酸钠、3－氯－2－羟丙基三甲基氯化铵(CHPTMA)反应一步合成低取代度羧甲基两性淀粉合成样品，阳离子取代度为 0.028，阴离子取代度为 0.011，在造纸应用实验中强度有较大的提高，增强效果显著，比阳离子淀粉更适合作为增强剂使用。两性淀粉在牛卡纸中的应用发现，其增强效果、助留效果比阳离子淀粉好，生产成本下降。采用废纸浆为原料，在中性抄纸条件下，对该多元变性淀粉的增强应用性能发现，两性淀粉与丙烯酰胺接枝共聚物及其阳离子化的衍生物比两性淀粉具有更好的增强效果，尤其可大幅度提高纸张的环压强度。

亚太浆纸论坛 www.paperchina.com

目前对淀粉变性的研究正朝着两性和多元变性的方向发展，多元变性淀粉合成工艺简单，生产成本更低，应用效果更明显。

阴离子淀粉由于价格便宜已被广泛应用，但因其自身的缺陷，有逐渐被阳离子、两性及接枝共聚淀粉所取代的趋势。

发展趋势是改进阳离子醚化剂，开发更多系列的阳离子淀粉；对两性、多元变性淀粉和接枝共聚淀粉的研究中，以降低成本，稳定质量方面发展，以适于工业生产和应用。

5.7.2 淀粉用作助留助滤剂

作为助留助滤剂变性淀粉主要是高取代度的阳离子淀粉、磷酸酯淀粉、两性淀粉、接枝淀粉以及复合淀粉。在酸性抄纸中，阴离子磷酸酯淀粉也可应用；中性抄纸则选用季铵型的阳离子淀粉，高取代度的阳离子淀粉对纸浆的絮凝作用越强，效果越好。一般添加浓度和添加量都小于1%，添加地点靠近流浆箱，如高位箱、沉沙沟、旋翼筛进出口处，连续计量添加。若为增加填料留着，可与填料混合后添加，若以提高细小纤维留着为主，可在填料加入前添加。

阳离子淀粉具有很高的留着率。添加到浆料中，90%的淀粉被浆料中的纤维吸附。因此打浆度较高的纸浆，由于其表面积增大，具有较大的吸附作用，细小纤维比表面积大，优先吸附阳离子淀粉。在抄造过程中由于阳离子淀粉使阴离子性纤维絮凝在一起并且使细小纤维留着率增加，因而有助于形成纤维与纤维的结合。阳离子淀粉对纤维的强烈吸附，使得废纸纤维上的阳离子淀粉在重新制浆时仍然牢固地保留于纤维上，不会随废水排出。这不仅减少废水的污染负荷，而且仍能提高填料留着与纸页强度。阳离子淀粉由于带正电取代基的排斥作用具有高度的分散性和溶解性。

阳离子淀粉与纤维的作用是迅速的，由于这种作用的性质与

亚太浆纸论坛 www.paperchina.com

速度，要求阳离子淀粉与浆料必须充分均匀地混合。同时还要尽量避免受到强烈的剪切作用。为了避免阴离子性强的纸料组分过多地吸附阳离子淀粉，而影响其助留与增强的效果，应该适当地加入中和阴离子性强的纸料组分，如加入适量的明矾。由于阳离子淀粉的种类、取代物的化学性质、取代度以及分子量的大小、形状和分布等多种因素的变化，很难确定阳离子淀粉的最佳使用条件。纸料性质、水质的变化、pH 值及其他助剂的使用，也使得阳离子淀粉与纸料组分的作用更加复杂。一般选择靠近网前箱部位，高位箱是比较理想的添加地点，其次压力筛出口处连续加入，这要视各厂的实际情况而定。所以阳离子淀粉的使用还要结合实际抄造情况进行调整。

阳离子淀粉的助滤作用与增强作用有很大的不同，增强作用随淀粉在纸浆中用量的增加而增加，但助滤作用只有在低用量下才会发生，在高用量下淀粉反而会阻碍滤水。在实际应用中，当阳离子淀粉达到最佳的增强效果时，其用量往往早已超出助滤的范围，并可能会造成阳离子体系，使纸机操作困难，填料留着率下降，效果反而降低。对填料留着而言。添加量在 0.25%～1.5%，如过量加入可能使吸附产生相反的作用而降低填料的留着率。当湿部添加阳离子淀粉，除了改善填料留着以外还需提高纸强度时，则应适当增加淀粉加入量。阳离子淀粉在高用量下会增加纸浆的保水值，对脱水不利。对于纸板生产，纸机车速大多受到干燥能力的限制而较低，纸浆的结合水增加，降低干燥部的干燥效率。另外，纸浆保水值过高对层间结合也有不利的影响。

阳离子淀粉在造纸网部流失，然后随着白水回用在造纸系统中。因系统阳离子性增强，电荷反转，尤其在中性、碱性抄纸中离子电荷的平衡敏感度较大，会造成湿部失控，纸机运转不良。

如果阳离子淀粉使用不当，残留在白水中的淀粉会成为 BOD 和 COD 的主要来源，使污水处理的负荷加重，导致絮凝剂用量增

亚太浆纸网 www.paperyah.com

加，当污水处理能力不足时，容易造成污水排放的 BOD 和 COD 超标。

使用过程：湿部添加阳离子淀粉，首先必须将其进行糊化。一般以 2%～5%的浓度完全分散，加热至 90～95℃的温度下，保温 20～30min 即可。为了使阳离子淀粉与浆料充分混合，均匀吸附在浆料上，糊化后的淀粉必须稀释到 1%或更低的浓度加入纸料中。稀释后，放置时间不能过长，否则会产生老化现象。使分子量增大，最终形成结晶，从溶液中沉淀下来，影响使用效果。还应注意糊化要完全，如果糊化不完全不但不能起到预期的效果，还容易引起粘缸、粘网等障碍。阳离子淀粉的加入量取决于纸料及所要求的作用。

5.7.3 淀粉用作施胶剂

淀粉可加入浆内和表面施胶剂。如在浆内加入 AKD 施胶剂，在纸上的留着率低，常采用淀粉一起使用，改善 AKD 的浆内施胶效果。纸张的表面施胶剂主要是变性淀粉，其他还有羧甲基纤维素、甲基纤维素、聚乙烯醇、石蜡、硬脂酸/氯化铬络合物等。表面施胶的变性淀粉有热化学转化淀粉、酸变性淀粉、氧化淀粉、酶转化淀粉、乙酰化淀粉、羟丙基成羟乙基淀粉、阴离子型双变性淀粉、阳离子淀粉、烯基琥珀酸酯淀粉、氰乙基淀粉、接枝淀粉、多元变性淀粉等。作为表面施胶剂的淀粉，要求黏度较低，65.6℃时，30%浓度的淀粉黏度 80cp 为低黏度淀粉，而 3%浓度的淀粉黏度 250cp 为高黏度淀粉，在此之间的淀粉可用。施胶淀粉还要求易于吸附于纤维上，废纸回用时溶解于水中的淀粉较少，减少废水负荷，因而阳离子淀粉有优势。

5.7.4 淀粉用作涂布胶粘剂

涂布胶粘剂用变性淀粉约占造纸工业变性淀粉总用量的

亚太浆纸论坛www.maxpaper.com

8%，主要的变性淀粉种类是羟乙基化及酯化淀粉、氧化淀粉、酸化淀粉、酶转化淀粉、热一化学处理淀粉。由于涂布胶粘剂主要考虑对颜料和原纸的粘结力，淀粉的胶粘性不如聚乙烯醇，也不如合成胶乳，随着涂料的高浓低粘化发展，淀粉作为涂布胶粘剂在高速纸机上较多被胶乳取代。

5.7.5 变性淀粉的发展

在造纸工业中，变性淀粉正朝着以下方向发展。

(1)发展专用性强的产品。新的产品向两性或多元变性方向发展，既有阳离子变性淀粉又有阴离子变性淀粉及非离子淀粉，这些产品的使用降低了纸张的生产成本，使企业获得了更好的利润。

(2)更加重视环境保护。发展高留着型产品，高留着型淀粉将大量取代氧化淀粉，主要因为氧化淀粉在纸张上的留着率低。

(3)更加重视应用技术的研究。变性淀粉在造纸工业中的应用技术已从单一品种的应用发展成为多品种协调应用和优化纸机生产工艺的综合应用，注重对有关应用理论和机理的研究。

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

6 施胶剂

大约80%的纸张都需要在纸浆中添加或在纸张表面涂布一些抗水性物质，使纸张具有延迟流体渗透的性能，以达到抗水、抗油的目的，所添加的物质称为施胶剂。从施胶剂的施胶原理分析，施胶剂分子中要同时具有亲水和疏水两类基团，以便可以自身或借助其他助留剂均匀地留着在纤维表面，使亲水基团与纤维结合，疏水基团转向纤维外侧，以降低纤维与空气间的表面自由能，改变液体在纤维表面的接触角，达到抗水、抗油的效果。施胶剂分为浆内施胶剂和表面施胶剂。施胶剂产品及分类如图6-1所示。

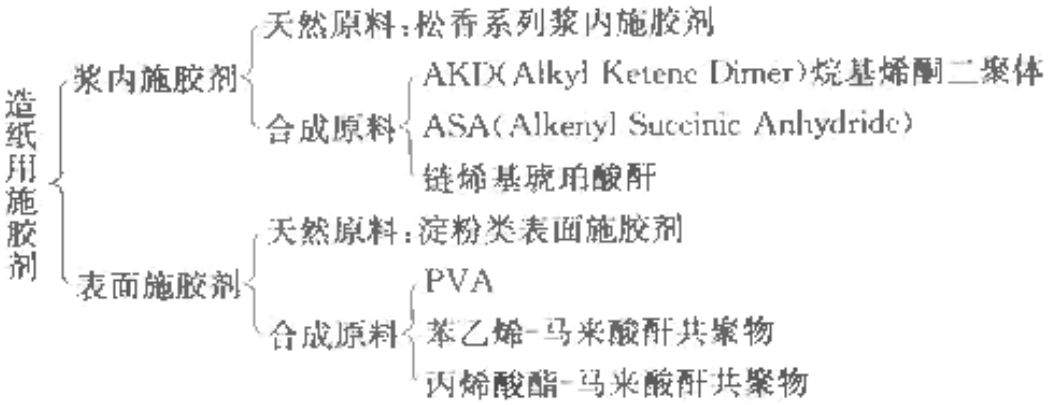


图6-1

6.1 浆内施胶剂

纸是由纤维交织而成，由于纤维间的空隙、毛细管及纤维本身亲水性等原因，未施胶的纸很容易为液体所渗透和扩散。造纸用施胶剂是指为了提高纸和纸板表面强度及防止水质液体如书写墨

亚太浆纸论坛 www.maxyeah.com

水的扩散和渗透而添加的化学助剂。根据其在造纸过程中添加方式的不同可分为两大类，在纸页成形前将施胶剂添加于纸浆内的称为浆内施胶剂；在纸页成形后涂饰于纸板表面的称为表面施胶剂。除少数品种的纸，如面巾纸、卫生纸及吸收性用纸等不需要进行施胶，绝大多数的纸都需要施胶。

浆内施胶剂的应用具有远久的历史。1807 年褐色皂化松香胶开始使用，以后发展成白色皂化松香胶。1960 年合成施胶剂 AKD(烷基烯酮二聚体)开始广泛使用。1975 年酸性乳液松香施胶剂由美国 Hercules 公司开发生产，1984 年接着再开发阳离子乳液松香施胶剂，应用于施胶剂中。1982 年，ASA(链烯基琥珀酸酐)开始使用。1991 年开发松香系新型中性施胶剂。2000 年弱酸性松香施胶剂及其他新品种开发成功。在我国，浆内施胶剂的使用历史并没有与此同步，而是很滞后，1975 年以前使用传统的天然松香皂化胶，1990 年前则增加了强化松香胶，1990 年后乳液松香施胶剂和 AKD 才开始使用，比国际上 1960 年的 AKD 使用时间晚了 30 年。随后，中国的造纸工业发展速度加快，中性松香施胶剂等新型施胶剂于 1997 年开始使用，2000 年开始，弱酸性松香施胶剂与阳离子松香胶开始推广。

常用的浆内施胶剂有铝化合物、天然松香皂，强化松香皂、乳液松香胶、合成施胶剂等。

6.1.1 铝化合物

湿部常应用的铝化合物有 4 种，明矾、铝酸钠、聚合氯化铝和氯化铝。这些化合物作为施胶剂主要起对松香施胶的沉淀剂作用。另外，铝化合物有对染料、填料、胶乳、细小纤维和纤维的助留作用，阴离子垃圾的电荷中和作用，还可以作为 pH 值控制剂。但由于呈酸性，不利于纸的耐久，碳酸钙填料不能作为填料，而且明矾的沉积也会产生严重的纸机问题，所以使用铝化合物应特别注

亚太浆纸网 www.chinapaper.com

意用量准确。

6.1.2 天然松香皂

国内的纸厂在1975年前均采用这种皂化胶。主要分为两类，褐色松香胶和白色松香胶。早期大部分使用将天然松香全部皂化制成溶于水的褐色松香胶，以后逐渐使用将部分皂化松香经喷射乳化法，制得部分游离的白色松香胶。这种胶在国内使用时间较长，并不断改进制造设备和制造工艺。有的经石蜡改性制成松香石蜡施胶剂，有的对松香进行改性制成可部分克服夏季施胶难的改进型皂化胶。目前仍有相当数量的造纸厂在使用，特别是那些水质硬度特别高的地区和中小型纸厂。但存在松香用量大，施胶低，硫酸铝消耗用量大，夏季高温施胶难，白度低，对纸强度损失大等缺点。这类施胶剂大部分由造纸厂自己制备。

6.1.3 强化松香皂

自从1975年成功开发马来松香以后，几种同类产品相继开发并用于造纸浆内施胶。

(1)马来松香皂粉。马来松香皂粉是将马来松香进行皂化，然后经喷粉干燥，制成粉状。使用时还需配制，但使用量比普通松香胶用量有一定程度降低，易结块，粉尘大。

(2)膏状马来松香。膏状马来松香胶是在一定工艺条件下将马来松香皂化，然后加入适量的减黏剂以改变其流动性，使胶料能更适应气温变化，使用时用60℃温水溶解即可，但在冬季气温较低时流动性差，不易计量，难洗。

(3)其他品种。为满足不同用户需要又开发了富马松香，甲醛化马来松香，可部分克服夏季施胶难的改性皂化松香胶，松香石蜡乳液施胶剂(含皂化松香与改性石蜡)。

大部分强化松香胶均以马来松香为基础。各类强化松香类施

亚太浆纸论坛 www.maxyear.com

胶剂自投产以来，已在我国许多造纸厂取得了成功。应用的纸种主要有特号晒图原纸，打字纸，纸绳原纸，纸袋纸等。一般可使松香用量降低 15%～40%，降低硫酸铝用量 14%～30%。然而由于要用温水溶解等使用上的不便及 1990 年以来乳液松香施胶剂的大力推广，这一类施胶剂的应用面不广。

6.1.4 乳液松香

从 20 世纪中期开始，国内的科研工作者就开始致力开发乳液松香施胶剂，又称高分散松香胶。至今乳液松香施胶剂的生产能力达到万吨以上，主要有杭州化播磨有限公司、梧州荒川有限公司、上海赫克力斯公司等。这里的主要问题在于，这众多的厂家中，产品的差异较大，有为数不少的厂家产品质量不稳定、施胶效果不理想。这一产品在国内的基本生产方法是用特定的乳化剂将强化松香经逆转乳化法制成白色乳液。

下面举例说明分散松香胶生产技术。松香熔融后在 150～200℃的高温下进行环化加成反应，制成强化松香。强化松香降温至 120～150℃后，加入专用松香乳化剂搅拌均匀。然后进入高压匀浆器，进行高压乳化后，搅拌下缓慢降温至室温，即为产品。外观白色或微黄色乳液，固含量 38%～50%，胶粒平均粒径 $\leqslant 0.5\mu m$，密度 $\geqslant 1.03g/cm^3$。产品用于造纸业浆内施胶，可代替传统的皂化松香胶和强化松香胶。适用于要通过浆内施胶工序获得施胶度的各种纸种。其添加方式与传统的皂化胶一致，使用前只需将胶料用冷清水稀释到 2%～5%即可。使用方便，可大幅度降低松香用量和明矾用量。

6.1.5 合成浆内施胶剂

主流的浆内施胶剂主要有三种：AKD、ASA 和阳离子分散松香胶，前两者为合成施胶剂。合理的选择浆内施胶剂对提高产品

亚太浆纸在线 www.maxyeah.com

质量、降低生产成本、优化纸机的运行性能至关重要。严格地说，只有 AKD 和 ASA 适合于中性或碱性条件下的抄纸系统。通常情况下，阳离子分散松香胶主要应用于板纸的生产中。由于 AKD 施胶剂最先进入中国市场，所以在国内市场对 AKD 的认同度和应用的广泛性要高于 ASA。然而随着 ASA 施胶剂乳化技术的成熟，加之 ASA 相比于 AKD 更快熟化的特点，使其在我国施胶剂的市场份额逐年增长，特别是在涂布加工纸领域，ASA 与 AKD 相比，具有更大的优势。

施胶剂 AKD 制备举例。将硬脂酸熔化后加入三氯化磷回流共热，生成硬脂酰氯。用苯或其他溶剂溶出硬脂酰氯。在三乙胺的催化作用下 2mol 硬脂酰氯缩合脱酰成烷基烯酮二聚体。蒸发去除溶剂后即得 AKD。固体 AKD 熔化后加入乳化剂、乳液保护剂，再加温水剧烈搅拌乳化成乳状液，即为 AKD 中性施胶剂。产品为白色乳状液，固含量 15%±1%，pH 值为 3～4，显阳离子性，粒度≤0.5μm。用淀粉溶液与烷基乙烯酮乳液（即 AKD 乳液）一起使用，是一种理想的中性造纸施胶剂，可用作浆内施胶，又可用作表面施胶，能使纸张具有良好的增水性能，多用于需长期保存的纸张。

6.2 表面施胶剂

表面施胶是将含水的施胶剂采用施胶设备涂布到纸张表面的过程。表面施胶可以改善纸张表面强度和内部结合强度，提高 IGT 拉毛速度，耐折度、挺度、平滑度提高，透气度减小，尤其是在提高纸的耐水、耐脂、耐油性能方面改变明显。

表面施胶具有很多优点。表面施胶剂不会干扰纸浆中湿部化学品的添加，不会干扰纤维与纤维之间的氢键结合，没有施胶剂的随水流失，减少造纸废水的负荷。表面施胶剂多数停留在纸表面，

亚太浆纸化工 www.maxyen.com

降低纸的两面差，改善纸的印刷性能。表面施胶液基本不浪费，利用效率高。

6.2.1 表面施胶剂分类

(1)阴离子高分子型。主要有苯乙烯-顺丁烯酸系共聚物及其烷基金属盐、铵盐；丙烯酸和丙烯酸衍生物的共聚物的碱金属盐类；苯乙烯-丙烯酸的共聚物。

(2)阴离子低分子型。主要包括松香或妥尔油及邻苯二甲酸的醇酸树脂皂化物、石油树脂和松香的皂化物。

(3)阳离子苯乙烯系高分子。包括阳离子丙烯酸单体和苯乙烯的共聚物、苯乙烯系聚合物和石油树脂蜡的混合物。

(4)阳离子异氰酸酯系高分子。包括聚异氰酸酯和双羟脂肪族化合物及含双羟的三级氮化合物。

(5)蜡乳液。它不溶不于水，施胶后不形成膜，而是在纸上以微小颗粒覆盖纤维，达到抗水的目的。

(6)其他种类。包括 AKD 及硅树脂、硬脂酸盐铬络合物、铬-氟化物等，使纸张具有很好的抗水性。

另外，按照表面施胶剂的来源可分为两类：天然高分子和合成聚合物。

以上施胶剂中以苯乙烯和丙烯酸单体或顺丁烯二酸酐共聚物以及顺丁烯二酸酐及石油改性醇酸树脂为主。

6.2.2 表面施胶剂的作用机理

表面施胶剂大多数是由对水有抵抗性的疏水基和对浆有亲和性的亲水基构成。疏水基有苯乙烯、α-烯烃、酯基等，亲水基有含羧基的马来酸、丙烯酸等及含氨基的二甲基氨基丙烯酸酯等。

阴离子表面施胶剂的作用机理：当施胶剂作用于纸上时，干燥过程中，由于聚合物的热塑性，粒子在纤维表面伸展，表面施胶剂

亚太浆纸论坛 www.paperasia.com

中的阴离子基团(—COOH)被纸基层内的阳离子性聚合物基团吸附,形成一层连续的膜,表现为抗水性。如图 6－2 所示。

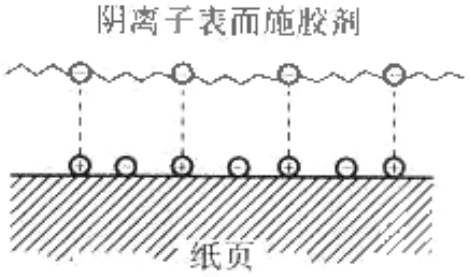


图 6－2 阴离子施胶剂作用机理示意图

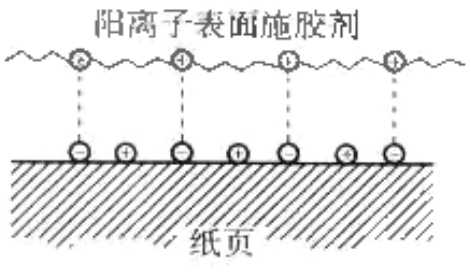


图 6－3 阳离子施胶剂作用机理示意图

阳离子表面施胶剂的作用机理:施胶剂的阳离子基团与纸基纤维直接作用,发生施胶剂疏水基团配向而产生疏水膜。如图 6－3所示。

6.2.3 天然高分子施胶剂

长期以来,价格低廉的改性淀粉一直占据国内天然高分子类表面施胶剂的首要地位。国外使用亦较多,尤其是美国和日本。改性淀粉种类较多,主要包括氧化、阳离子化、酶转化、羟烷基化、羧甲基化、醋酸酯化及两性淀粉等品种。杭州造纸化学品研究所、美国国民淀粉和邯郸信佳淀粉等单位先后开发了系列纸用表面施胶淀粉。18%的氧化淀粉分散液对胶印纸进行表面施胶可显著增加纸张表面强度,降低纸机干燥负荷,提高运行效率。不同取代度的羟乙基淀粉,对纸张进行表面施胶,成纸表面强度和印刷适性都得到明显改善。为了改善淀粉表面施胶剂的耐水性,不同取代度(D_S=0.08—0.639)的淀粉琥珀酸酯可以实现。对阳离子淀粉进行阴离子化,得到低黏度两性淀粉表面施胶剂,对纸张印刷适性和表面强度都有明显改善。关于淀粉的内容见变性淀粉章节。

亚太浆纸论坛 www.paper.com

作为一种自身呈阳离子性的天然高分子壳聚糖是另一种表面施胶剂，对胶版印刷纸进行表面施胶，成纸强度明显优于氧化淀粉或聚乙烯醇施胶纸，吸水值也有所下降，并由于其阳离子特性可紧紧吸附在纤维上，降低纸厂废水中 COD 负荷。此外，壳聚糖生物降解性能好，有利于保护环境。瓜尔胶作为一种聚甘露糖半乳糖，其与纸张纤施的结合强度和成膜性均远远超过淀粉，用作表面施胶剂具有更好的前景。天然高分子类表面施胶剂易降解、无污染，淀粉价格便宜将会在很长时间内占据较大的市场比例。

6.2.4 合成聚合物表面施胶剂

常用的淀粉类表面施胶剂与纤维亲合力相对较差，覆盖在纸面上的淀粉膜在干燥过程中随水分的蒸发和膜层的收缩易发生破裂，表现为纸张表面强度低，印刷过程中出现掉毛掉粉现象。最初引入 PVA、PAM 等合或聚合物，使这一现状大为改观。常用 PVA 主要有 1799 和 1788 两种型号，涂布量为 $1g/m^2$ 时，胶印纸 IGT 表面强度即可达 100cm/s。PAM 作表面施胶剂时由于自身结构中含有大量酰胺基可与纤维中羟基形成氢键，从而提高纸张强度。目前在二次纤维回用抄纸过程中使用较多，尤其是在瓦楞箱板纸中。将相对分子质量在 20000 ～ 250000 之间的非离子 PAM 在定量低于 $46g/m^2$ 的新闻纸表面涂布，涂布量在 0.01 ～ $0.2g/m^2$ 范围内，可以发挥良好的增强效果。但由于 PVA 和 PAM 均属水溶性高分子，施胶纸张耐水性不理想，因此使用时通常需添加少量锆盐、硼砂或甲醛树脂等助剂来提高其抗水性能。

石蜡、松香等疏水性聚合物也常与改性淀粉共用，进行表面施胶来改善纸张的耐水性。

AKD 改性产品表面施胶剂通常以乳液形式存在，多数应用于瓦楞原纸和文化纸产品。它对改善瓦楞原纸的环压强度和抗水性效果尤为明显，并已取代浆内施胶工艺，浙江富阳等地各瓦楞原纸

亚太浆纸网 www.maxyeah.com

企业大多使用此类表面施胶剂产品。AKD乳液表面施胶剂用于文化纸如双胶纸、静电复印原纸等可以在维持产品施胶度的前提下明显减少浆内施胶用量，进而降低生产成本。当前，此类产品的研究热点大多集中在高固含量产品和效果促进剂的开发研制上。

随着高分子合成工艺的不断改进，以苯乙烯、丙烯酸、丙烯酸酯等石油副产品为主要原料合成的聚合物表面施胶剂，在造纸工业中的应用越来越多。此类产品分子结构可调，其与纤维之间亲合力与淀粉相比高出更多，并且还有非常好的成膜性、耐水性和热塑性，因此，它可以赋予纸张表面更多、更优异的性能。目前，主要产品包括苯乙烯-马来酸酐聚合物(SMA)，如美国 Bersen 公司生产的 BersizeK－40 和 Monsanto 公司的 Scripset720。苯乙烯丙烯酸酯聚合物(SAE)，如德国 BASF 公司的 DS－400 和 Bayer 公司的 Baysize TS。苯乙烯丙烯酸聚合物(SAA)，如日本播磨公司的 KN－500 和韩国 Songkang 公司的 MSD 系列。其中，SMA 是国外最早开发且目前仍占据一定市场的产品，可提高纸张表面强度、吸油性、吸墨性、透气性及挺度。

6.2.5 新型施胶剂

为适应当前纸张不同的涂布需求，人们又采用极性有机介质进行无规共聚的方法，选择高温下加入苯乙烯、马来酸酐或改性单体来加以制备。以苯乙烯和马来酸酐在甲苯中共聚，然后通过正丁醇酯化后加碱中和得到 SMA 型表面施胶剂，所处理纸张施胶度、耐折度和撕裂度均有明显提高。将一定比例的苯乙烯、马来酸酐和甲基丙烯酸甲酯在甲乙酮等溶剂中的共聚产物与氧化淀粉共用，取得了良好的表面施胶效果。对 SMA 进行功能单体改性增强其使用性能，如利用脂肪醇酯化改善其耐热性、阳离子改性提高其与纸张纤维间的结合力等，是当前此类产品的主要研究方向。目前市场上 SAA 主要以水溶液形式存在，一般由苯乙烯、丙烯

亚太浆纸论坛 www.marvel.com

酸或甲基丙烯酸单体在有机溶剂中共聚而得。此类产品对纸张表面强度性能的改善尤为突出，但 SAA 在工厂实际应用时存在黏度高、易起泡等问题，为此，国内外近年来开发研制了一些低泡、低黏性产品，如将马来酸酐和二异丁烯与苯乙烯和丙烯酸在二甲苯中进行共聚再经氨水中和，得到的表面施胶剂有较低的起泡性。将马来酸酐和异丙醇的酯化产物参与苯乙烯和丙烯酸的自由基共聚，产物在常温下黏度仅为 210cps，产生泡沫值仅为传统 SAA 的 1/4。

作为当前发展最快、应用最广泛的合成聚合物表面施胶产品 SAE，因其合成工艺简单、产品黏度低、使用方便且效果优异而备受厂家青睐。SAE 主要由苯乙烯、丙烯酸酯及各种功能单体通过乳液聚合制备而成。此类产品成膜性优于 SMA，抗水性好于 SAA，被国内造纸企业广泛应用。山东晨鸣纸业集团将 DS－400 与氧化淀粉一起使用，可以较大程度地改善纸张施胶度，提高纸张表面强度，消除纸张掉毛、掉粉现象。华泰纸业、太阳纸业、博汇纸业、森博纸业等大型企业生产线也均有 SAE 使用。当前国内外对 SAE 的研究集中于开发阳离子环保型产品，阳离子表面施胶剂在牛皮箱纸板表面施胶中的应用，与阴离子产品相比施胶效果提高了 30%。将苯乙烯、丙烯酸酯、丙烯酰胺和阳离子单体进行乳液聚合制备的阳离子乳液，无论作表面施胶剂还是浆内施胶剂均有较好的使用效果。

聚氨酯表面施胶剂是近年出现的新型表面施胶产品，国内外均有研究报道。美国专利报道四甘醇、丙三醇与丙二酸二甲酯在酯交换剂作用下形成的低聚体与二异氰酸环己酯在 80℃下反应 4h 得到聚氨酯，用作表面施胶剂有良好的效果。以单硬脂酸甘油酯与甲苯二异氰酸酯进行重键加成反应制备预聚体，通过阳离子扩链剂进行扩链并引入自乳化阳离子基，得到中等分子质量的阳离子聚氨酯乳液，在中碱性抄造纸张上均有较好的施胶效果。

随着食品包装、油类液体包装等行业的发展，厂家对纸张表

亚太浆纸论坛 www.paper.com

面防油性也提出了新的要求，含氟碳的聚合物表面施胶剂也应运而生。由于聚氨酯和氟碳聚合物产品价格昂贵，因此，这两种产品主要用于高附加值纸张的生产，当前主要研究集中在选用廉价原料，降低其生产成本以扩大其应用领域。

另外，还有使用硅氧烷聚合物、脂肪酸乳液、聚乙二醇衍生物等作表面施胶剂来赋予纸张特殊的表面性能，但均由于种种原因尚未大规模投放市场。

6.3 烯基琥珀酸酐 ASA

ASA(Alkenyl Succinic Anhydrides)是烯烃和顺丁烯二酸酐反应合成的产物，烯烃的碳链长一般在C14～C18，碳原子数少于14时施胶活性差，若多于20则室温下为固体，不易乳化。ASA合成反应式见图6-4。

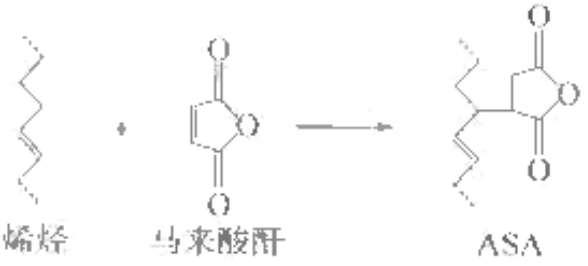


图6-4 ASA的合成反应式

ASA的结构模拟图如图6-5所示，ASA分子中的酸酐基团是其与纤维的氢键进行酯化反应的活性基团。与纤维反应后，ASA的碳链转向外侧，由于碳链是疏水基团，可以给纸张提供良好的抗水性能，因而实现纸张的施胶。

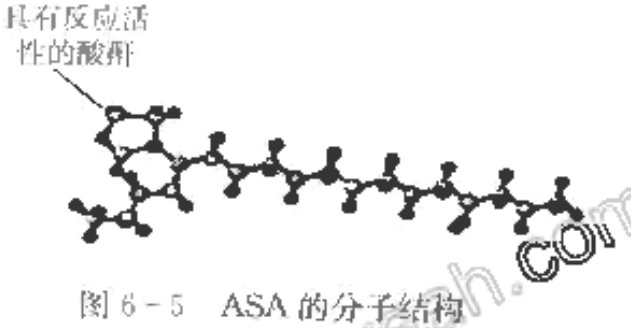


图6-5 ASA的分子结构

ASA的物理性质：外观澄清琥珀色，有效成分100%，密度(25℃)7.8～8.2kg/L，黏度(25℃)200～250cps，保存期(无水存在)8个月。

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

6.3.1　ASA 与纤维的反应

ASA 之所以称为反应型施胶剂，是因为它是通过与纤维反应后固着在纤维上面产生施胶效果，这是与传统的松香基施胶剂的根本区别之一。而且，与 AKD 相比，ASA 与纤维的反应速度更快，基本可以达到纸张下机后完全熟化，没有 AKD 的施胶滞后现象。ASA 与纤维的反应式如图 6-6 所示。

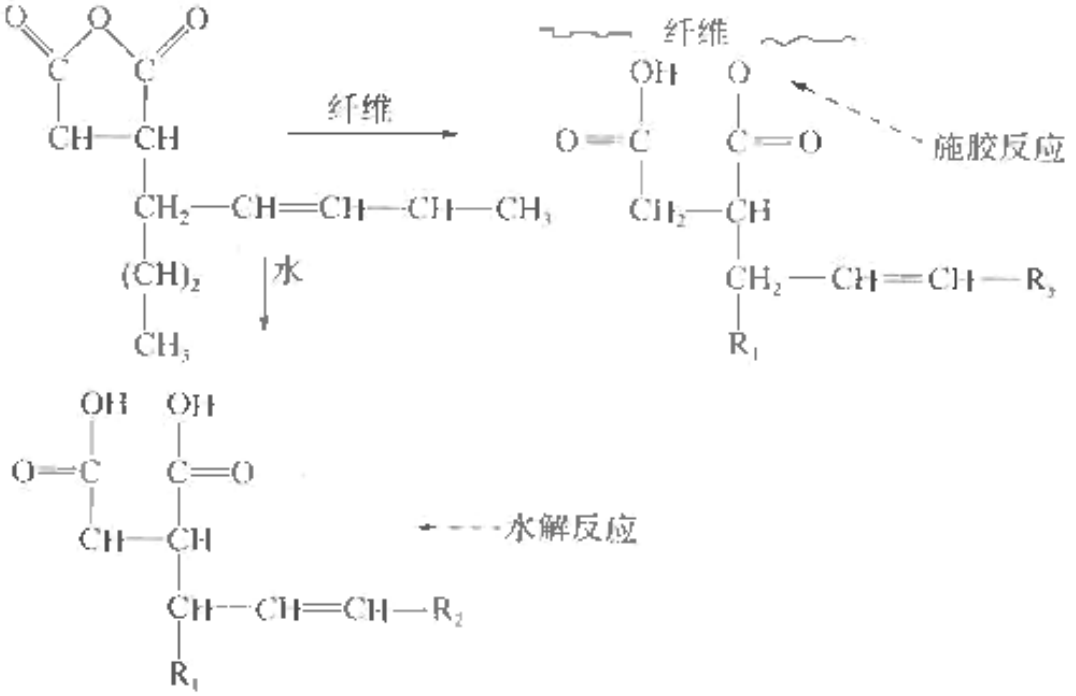


图 6-6　ASA 与纤维的反应和水解

从图 6-6 可以看到，ASA 与纤维的反应和水解反应是一个同时发生相互竞争的反应。在 ASA 的应用中，要尽量控制水解反应的发生。因为水解后的 ASA 不但没有施胶效果，随着水解产物在系统中的富集还会给生产带来很大的障碍。影响 ASA 水解最主要的两个因素是温度和系统的 pH 值。温度和 pH 值越高，其水解速度越快，这两个因素要根据生产的实际情况进行控制

亚太浆纸 www.chinapulp.com

和调节，以实现 ASA 的最优施胶效果。

6.3.2 ASA 的制备

ASA 生产主要使用末端含有双键的高碳烯烃，通过烯加成反应和相应的蒸馏后，得到产品 ASA。由平均碳数为 18 的内烯烃与马来酸酐在 2,6－二叔丁基对甲酚等抗氧剂存在下，在氮气氛中逐渐加热至一定温度反应而得。在实验室中制备 ASA 可在反应器中进行。在反应器中加入约 400g 烯烃、4.0g 2,6－二叔丁基对甲酚和 80 g 马来酸酐，先在 100℃下加热熔化，并搅拌均匀，接着迅速升温至 200～210℃，并在此温度下继续反应 2～4h。趁热将反应物转入减压蒸馏系统，在 1.3～2.0kPa 压力下截取 200～250℃的馏分，减压蒸馏的加热温度应在 250～280 ℃。经减压蒸馏提纯所得馏分即为成品。产品为不挥发澄清琥珀色油状液体，碘值≥175g/100mg，密度为 0.900～0.950 g/cm^3。

以直链烯烃为原料时，α-烯烃所制得的 ASA 在常温下为固态，乳化很困难，而内烯烃所制得的 ASA 为液体。所以，要求以内烯烃作为原料烯烃，其中的 α－烯含量应当在 5%以内，理想的长链烯烃可以是丙烯四聚体、五聚体和六聚体，或者是丁烯的三聚体、四聚体等，烯烃的碳链长度一般在 C16～C18，碳原子数少于 14 时施胶活性差，碳原子数超过 20，则产物在室温下为固体，难以乳化和应用。

6.3.3 ASA 的乳化方法

由于 ASA 的水解反应速度很快，所以乳化后的 ASA 施胶剂不宜长时间保存。在纸厂的实际应用中，是将 ASA 现场乳化后立即使用。ASA 乳化剂的主要成分基本上是阳离子聚合物、阳离子淀粉和表面活性剂中的一种或几种的配合物。例如，美国专利 US4606 73(1986) 中提到，聚合物可以是聚丙烯酰胺、阳离子聚丙烯酰胺、聚二烯丙基二甲基氯化铵、丙烯酰胺-二烯丙基二甲基

亚太浆纸论坛 www.apjw.com

氯化铵的共聚物、丙烯酰胺-甲基丙烯酸乙酯基三甲基氯化铵的共聚物、聚二甲基氨基甲基丙烯酸乙酯及其季铵盐、聚甲基丙烯酰胺基三甲基氯化铵、聚二甲基氨丙烯酸乙酯等，聚合物的相对分子质量通常介于 50 000～150 000 之间。目前 ASA 在国内的乳化主要是应用阳离子淀粉。常用的乳化流程如图 6-7 所示。

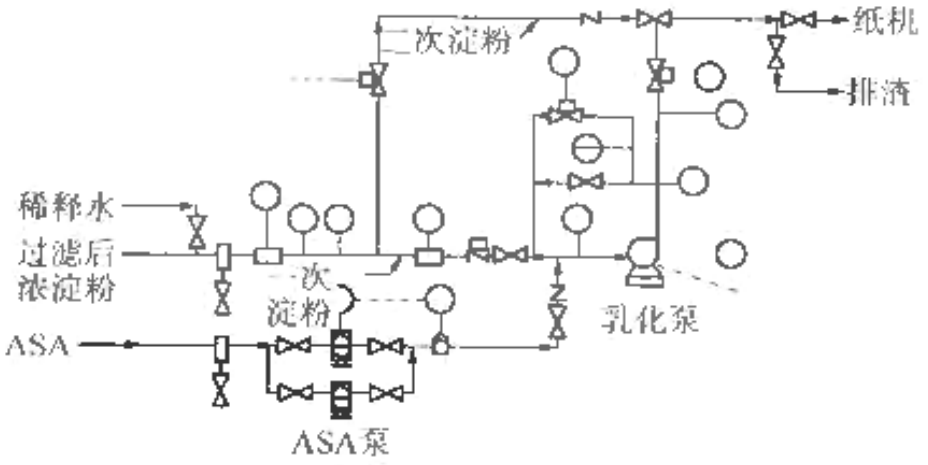


图 6-7 ASA 的乳化流程

阳离子淀粉经在线连续糊化后，通过过滤器，经水稀释后分两次对 ASA 原液进行乳化，两次淀粉的比例可以根据现场情况进行调节，乳化好的 ASA 施胶剂加入到除渣器良浆出口处或一次压力筛入口处。同时要注意的是，这个 ASA 的乳化系统要与纸机断纸联锁，当纸机断纸时，立即停止向纸机输送施胶剂，以避免 ASA 在湿部的水解以及水解产物在湿部沉积。乳化后的 ASA 施胶剂的主要指标有：①粒径。0.8～1.2μm（中值），标准差 SD<1.2，小于 2μm 的粒径占总体积的≥90%（体积分数）。②淀粉的固含量。4.0%～5.0%，ASA。③淀粉为 3∶1～5∶1。④乳化泵的温度：(55±5)℃。⑤乳化泵前后压力差：145～150psi。

亚太浆纸论坛www.paperyeah.com

6.3.4 ASA 与 AKD 和阳离子分散松香胶等施胶剂的对比

表 6-1 ASA 与 AKD 和阳离子分散松香胶有关性质的对比

性能指标	ASA	AIDK	阳离子分散松香胶
稳定性	++	+	++
操作简易性	+	++	++
系统 pH 值要求	5.5～9.0	6.0～9.0	4.5～6.5
起泡性	++	++	—
与填料兼容性	++	++	—
在系统中的沉积	—	—	—
施胶效率	++	+	—
施胶逆转	++	+	++
熟化时间	++	—	++

注：上表中，"++"表示良好，"+"表示较好，"—"表示不好。

表 6-1 对 ASA、AKD 和阳离子分散松香胶的有关性质以及在生产中的应用情况进行了全面的对比。ASA 与 AKD 和阳离子分散松香胶相比，其最大的优势在于在达到同样的施胶度的情况下，它的用量最小。一般来说，对文化和涂布加工纸，ASA 用量相对于绝干吨浆在 0.75～1.00kg 就可以达到要求。AKD(绝干 AKD 蜡)相对绝干吨浆的用量略高一些，而绝干松香胶相对于绝干吨浆的用量要在 3.0～10.0kg。而且相对于 AKD，ASA 的熟化速度非常快，基本上可以达到下机后完全熟化，而 AKD 下机后通常只能达到 60%～80%的熟化。ASA 的这个特点对于涂布加工纸来说尤其重要。以铜版纸的生产为例，不管是机内涂布

亚太浆纸论坛 www.paperall.com

加工还是机外涂布加工，都要求原纸下机后即达到所要求的施胶度，以利于涂布加工工段的顺利进行。而由于 AKD 施胶，下机的熟化度较低，为了达到工艺要求的施胶度，必须加大 AKD 的用量，这一方面增加了施胶成本，另一方面，由于施胶剂用量高，也会给湿部带来一些不利影响。从国内新上的铜版纸机的情况来看，ASA 成为施胶剂的主流选择。

6.3.5 ASA 施胶剂的发展趋势

在当今的造纸工业，中性施胶已经成为技术发展的主流。中性施胶剂中最主要的产品就是 AKD 和 ASA，这两种施胶剂由于其各自的特点，在国内外的造纸工业中都得到了广泛的应用。ASA 由于其下机熟化快，绝对用量小，现场乳化技术成熟等特点，正在逐步得到更广泛的应用。特别是在涂布加工纸领域，由于原纸生产之后马上要进行涂布加工，所以，ASA 的特点在涂布加工纸中得到了充分的发挥，并得到了业界的普遍认可。然而，由于 ASA 的现场乳化设备基本上是由国外的造纸化学品公司提供，造价较高，所以对于一些规模较小的造纸企业，ASA 供应商兴趣不大。随着我国造纸企业规模的整体提高，或 ASA 乳化设备的国产化以降低使用 ASA 的门槛，ASA 施胶剂将会在我国造纸工业中占有更加重要的位置。

6.4 聚乙烯醇

聚乙烯醇为白色或微黄色粉末或粒状，相对密度 1.27～1.31，折射率 1.49～1.53(n_D^{25})。在 100～140℃时热稳定；高于 150℃时慢慢变色，在 170～200℃时分子间脱水，高于 250℃时分子内脱水，颜色变深，不溶解。玻璃化温度 65～87℃，无定形聚乙烯醇玻璃化温度一般为 70～[illegible]与强酸作用，溶解或分解。与弱酸作

亚太浆纸论坛 www.lhxyeah.com

用，变软或溶解。与强碱作用，变软或溶解。根据聚合度和醇解度的不同，聚乙烯醇可分为低聚合度、中聚合度和高聚合度产品，醇解度有多种，如82、86、88、90、97、98、99、100（摩尔分数），分为完全醇解型（醇解度＞98%）和部分醇解型，醇解度越低，水溶性越好。最普遍的产品规格为17—88和17—99，17表示聚合度为1700，88和99表示醇解度。

PVA在国内的发展较早。我国自1963年由日本引进首套年产1万吨PVA生产装置以来，迄今已发展成PVA生产大国，年产量超过40万吨。PVA刚生产时主要用于抽丝，生产维尼纶纤维，20世纪80年代后，开始在涂料工业得到推广。目前PVA已成为我国涂料、胶粘剂和纺织浆料的主要消费领域，占2/3，而美国PVA主要用于粘合剂和纺织浆料，西欧则偏重于纸张增强剂和工业聚合助剂。我国PVA在造纸及精细化工方面应用差距明显。一是品种单一，聚合度只能控制在500～2500，醇解度只能控制在80%～99%，而美国、日本等国家PVA品种多达300多种，聚合度控制到100～8000，醇解度控制在50%～99%，我国PVA的高低两极产品主要依赖进口。用于国内纸张增强剂和工业助剂的PVA是今后发展的重点。

PVA的生产方法主要有乙烯法、天然气乙炔法和电石乙炔法三种。我国大多采用电石乙炔法生产，因为受石油原料乙烯的影响相对较小。电石乙炔法生产流程如图6-8所示。

乙炔气→乙醛→乙酸＋乙炔→醋酸乙烯酯单体→聚醋酸乙烯酯→聚乙烯醇

图6-8 电石乙炔法生产PVA流程

与其他高分子制备方法不同，聚乙烯醇不采用单体聚合方法，因为乙烯醇不稳定，很容易发生重排异构为环氧乙烷和乙醛。目前聚乙烯醇都由聚醋酸乙烯酯醇解制备。醇用甲醇，碱用NaOH，脱去醋酸根后即得产品，如图6-9所示。

亚太浆纸论坛 www.mcyean.com

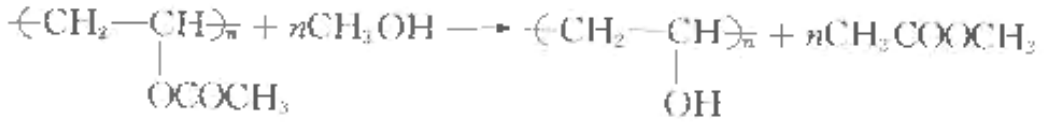


图 6-9 PVA 的醇解反应方程式

聚醋酸乙烯酯水解成聚乙烯醇的方法分为酸性水解和碱性水解。酸性水解所得产品灰分较多，一般工业采用碱性水解法，并采用有机溶剂回收装置。醇解过程在醇解机中进行，所得聚乙烯醇沉淀经粉碎、挤压、脱液、干燥后得产品。

聚乙烯醇用于表面施胶，可以提高纸张物理强度，改善纸的印刷性能，提高纸的耐油、耐有机药品性、撕裂强度和耐折强度提高。PVA 可以单独使用，也可以和氧化淀粉配合使用，尤其生产优质纸时。聚乙烯醇施胶剂一般聚合度为 1700，完全醇解型。

由于聚乙烯醇的高粘合性，还是造纸涂料的胶粘剂，纸和纸板的粘合剂。作为胶粘剂时，常与合成胶乳配合使用，满足涂料的流动性、涂布纸表面强度和耐水性的要求。PVA 用量大，涂料流动性下降，耐水性差，但表面强度高；胶乳用量大，则涂料的流动性和涂层耐水性好，表面强度有所下降。用作造纸颜料粘合剂的聚乙烯醇一般选用高聚合度、较高醇解度的产品。作为粘合剂时，如制袋、制盒和纸层压粘合等，部分醇解型可用于再湿性粘合剂，完全醇解型与淀粉配合作耐水型粘合剂。

6.5 主要合成表面施胶剂

目前国内外市场上主要应用的合成表面施胶剂有四种：SMA、SAE、SAA 及 PUD。SMA 是苯乙烯—马来酸酐聚合物，全称 styrene maleic anhydride。SAE 是苯乙烯—丙烯酸酯聚合物胶乳，全称是 styrene acrylic emulsions。SAA 是苯乙烯—丙烯酸聚

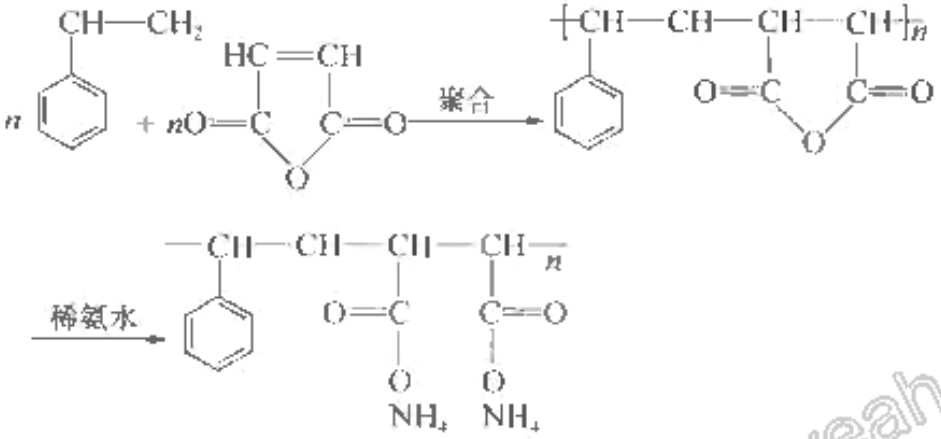
亚太浆纸论坛 www.paperyeah.com

合物，全称是 styrene acrylic acid。PUD 是聚氨酯，全称是 polyurethane dispersions。SMA 聚合物是国外最早开发且目前仍在普遍使用的产品，由于后来 SAA 的开发应用，取代了部分市场，加上新型 SAE 和 PUD 的推行，四种产品几乎占领整个合成表面施胶剂市场。

6.5.1 SMA

苯乙烯-马来酸酐共聚物（SMA）是合成表面施胶剂中的一种。SMA 共聚物表面施胶剂适用于涂布印刷纸、涂布原纸、证券纸，防油纸、吸油纸、复写纸及复印纸等，在压光下表面施胶时，具有提高纸张的湿耐磨性、强度、吸油性、吸墨性、透气性、挺度及耐碱和耐极性有机溶剂性。

SMA 的制备：苯乙烯和马来酸酐为单体，以苯、丙酮、丁酮、乙醇等做溶剂，以 BPO（benzoyl peroxide 过氧化苯甲酰）为引发剂，采用溶液聚合法制备，用稀碱中和（如氨水）形成产品。反应方程式：



制备流程图如图 6－10 所示。

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

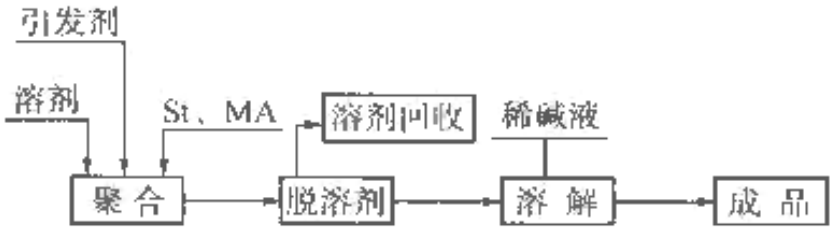


图 6-10　SMA 的制备流程

具体步骤：在装有冷凝管、温度计与搅拌器的三口烧瓶中（图 6-11）分别加入 75mL 甲苯、2.9mL 新蒸苯乙烯、2.5g 马来酸酐及 0.0050g 引发剂偶氮二异丁腈（AIBN），将反应混合物在室温下搅拌至反应物全部溶解成透明溶液，保持搅拌，将反应混合物加热升温至 85～90℃，可观察到有苯乙烯马来酸酐共聚物沉淀生成，反应 1 h 后停止加热，反应混合物冷却至室温后抽滤，所得白色粉末在 60℃下真空干燥后，得产品。

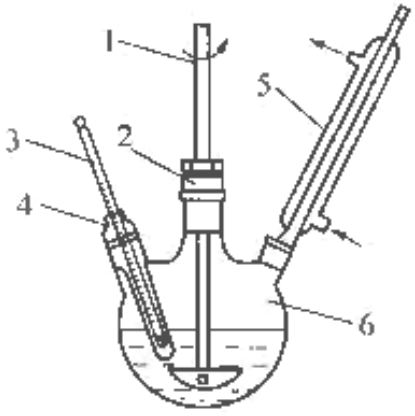


图 6-11　聚合装置图

1—搅拌器；2—聚四氟乙烯密封塞；3—温度计；4—温度计套管；5—冷凝管；6—三口烧瓶

制备注意事项：相对分子质量大小受单体配比、引发剂种类和用量、溶液种类和用量、反应温度和时间等因素的影响。如引发剂用量增多，相对分子质量降低。其他条件可通过实验进行优化。分子结构受制备条件影响。由于 SMA 分子链的刚性，制备时通过改变单体配比和在溶剂中添加小分子醇类，在无水条件下进行自由基共聚，另可添加表面活性剂提高产品在水中的分散性。

制备方法例二：将反应物苯乙烯用 $w=5\%$ 的 NaOH 溶液在

亚太浆纸论坛 www.paperyeah.com

分液漏斗中洗两次，后用蒸馏水洗至中性，用无水硫酸钠干燥后，得反应用的苯乙烯。在装有搅拌器、回流冷凝器、恒压滴液漏斗的三口烧瓶中，在不断搅拌下缓慢滴加溶剂、引发剂(过氧化苯甲酰，BPO)、链转移剂(十二硫醇)和反应单体，以甲苯为溶剂，注意控制滴加速度，利用油浴控制反应温度在 95 ～ 115 ℃，反应一定时间后，降温析出苯乙烯-马来酸酐固体，抽滤，得到白色沉淀物；在 60 ℃的烘箱中干燥 2 h，然后真空干燥 3 h，得白色粉末状固体。在装有搅拌器、回流冷凝器、恒压滴液漏斗的三口烧瓶中加入苯乙烯-马来酸酐固体(不溶于水)，升温至 60 ℃左右，缓慢滴加碱至苯乙烯-马来酸酐固体全部溶解，加水至固含量为 10 %，得到淡黄色黏稠液体，降温出料。

注意事项：甲苯为溶剂，将苯乙烯和马来酸酐加入到三口烧瓶中，溶解引发剂 BPO 于甲苯中，单体摩尔配比苯乙烯：马来酸酐为 1∶1，当聚合体系升到反应温度时，滴加引发剂 BPO 到三口烧瓶中，其中 BPO 质量分数是单体总量的 2 ‰～ 3 ‰，反应温度 95～115℃，反应时间 4 ～ 6 h，得到苯乙烯-马来酸酐无规共聚物，相对分子质量接近于 30 000。

固体产物溶解时，三口烧瓶中加入苯乙烯-马来酸酐固体，升温至 60 ℃左右，缓慢滴加氨水至苯乙烯-马来酸酐固体全部溶解，加水至固含量为 10 %，得到淡黄色黏稠液体，黏度为350 ～ 400 mPa·s。纸张经过 SMA 表面施胶后，挂胶量、施胶度、耐折度和撕裂度均增加。

6.5.2 SAE

苯乙烯-丙烯酸酯共聚物乳液是合成聚合物类表面施胶剂的主要品种之一，可显著提高纸品的抗水性、纸张强度。

SAE 合成路线：以苯乙烯和丙烯酸酯类为单体，采用乳液聚合制备。其中单体用量和配比、聚合条件对产品都有影响。单体的选择较

亚太浆纸化学 www.maxyeah.com

多，表 6－2 中给出可供选择的单体及性能。乳化剂的种类不同，临界胶束浓度 CMC 也不同，生成的乳胶粒数不同，数目越大，产品相对分子质量越高。同样，乳化剂浓度越大，胶乳数多，胶乳粒直径就小，平均相对分子质量高。引发剂用量增多，自由基生成速率增长，链终止速率增大，相对分子质量降低。反应温度高，自由基生成速率也增大，链终止速率增大，相对分子质量降低。SAE 的制备流程见图 6－12。

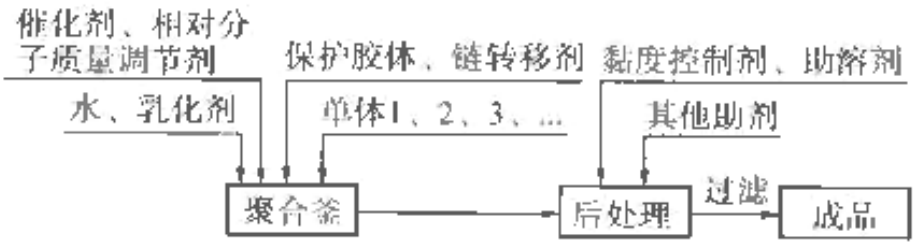


图 6－12 SAE 的制备流程图

各种可作为 SAE 的单体见表 6－2。

表 6－2

单体名称	形成的聚合物特性
丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸	成膜较硬、附着力好
丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸	耐溶剂性和耐油性
丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基已酯	柔韧性
苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯	耐水性
丙烯腈、甲基丙烯酰胺	耐磨性、抗划伤性
丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯	耐候性、耐久性、透明性
苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯	抗沾污性

亚太浆纸论坛 www.chinayeah.com

具体制备举例：将蒸馏水和十二烷基硫酸钠、OP－10 加入装有回流冷凝器、电动搅拌器、加料器，并插有温度计的反应器内，开动搅拌器，待乳化剂分散均匀后倒出 1/3 混合液，再将全部单体（硬单体是苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的混合物，软单体为丙烯酸丁酯、丙烯酸，功能单体为 N－羟甲基丙烯酰胺）倒入反应烧瓶中进行预乳化。将预乳化好的单体混合液留少量在烧瓶中，进行种子乳液聚合，待 70℃时加入 1/2 引发剂（过硫酸铵），80℃时乳液泛蓝光，保温 10 min 后，滴加混和单体和引发剂。升温至 95℃保温 1 h。整个反应 5～6 h 结束。降温至 45℃出料，得到泛蓝光的乳白色乳液。用氨水调 pH 值至 8～9。

聚合条件：反应温度 75～85℃，硬单体与软单体的质量比为 2∶1，乳化剂用量 w 为 2%～3%，引发剂用量 w 为 0.4%～0.8%。

功能性单体加入量很少（通常只占单体总量质量分数的 3 % 以下）。功能性单体对 SAE 乳液施胶时，促进羧基交联、羟基交联、环氧交联和酰胺基交联。如在 SAE 乳液中引入适量的丙烯酰胺、N－羟甲基丙烯酰胺，环氧树脂及其他含氮单体，不仅提高聚合物的化学抗性，增加其对金属的附着力和对颜料的润湿性能，而且还能赋予聚合物的防锈性能，提高乳液的稳定性。

6.5.3 SAA

SAA 表面施胶剂是苯乙烯和丙烯酸类单体通过溶液聚合的方法制得。制备流程同 SMA。单体与 SAE 的类似，施胶效果相当，两者都与淀粉配合一起使用。具体制备举例如下。

将一定比例的苯乙烯、甲基丙烯酸放入装有搅拌器、回流冷凝管的四颈瓶中，以异丙醇和水为溶剂，用油浴加热，将反应体系的温度升高到溶剂的回流温度，保温一定时间。加入足够的引发剂，保温 45 min，然后再将引发剂分批分时段加入，最后保温 30 min。合成反应结束后，趁热取出一定量的样品，用正己烷进行分离沉

亚太浆纸论坛 www.paperch.com

淀，测定聚合物的得率和其他性能。加入计算量的稀氨水，中和分子链上的羧基，使聚合物溶于水，得到浅黄色透明的水溶液，将pH值调至9.0～10.0，即为SAA表面施胶剂，质量分数为23%。产品为淡黄色透明溶液。

注意事项：引发剂用量为2.5%，苯乙烯与甲基丙烯酸比例为1∶1，异丙醇与水的比例为2.5∶1（质量比）。所得共聚物的重均相对分子质量为3.16万，数均相对分子质量为1.70万，分子质量指数为1.86，黏度为410 mPa·s，得率在90%以上。

6.5.4 PUD

聚氨酯水分散液(PUD)是一种新型的表面施胶剂，它能以较少用量产生较高施胶度，并可减少浆内施胶剂的用量，改善纸张性能。美国市场聚氨酯的年增长率为10%～15%，主要用于涂布纸和胶版印刷纸。作为表面施胶剂的水溶性聚氨酯是一种低相对分子质量聚合物，本身含有交联基，在固化过程中形成三维网络结构，在纸的表面成膜而不发生渗透。水溶性聚氨酯有阴离子型、阳离子型和两性型，应用效果受到众多因素如浆内施胶剂、pH值、填料用量等因素的影响。在纸张的施胶过程中，聚氨酯胶液可与淀粉溶液混合使用。聚氨酯胶液和淀粉溶液的混合物中，聚氨酯的含量仅0.3%～1%便可得到很好的施胶效果。阳离子聚氨酯施胶剂施胶后的纸张耐碱性能特别好，这是松香类施胶剂所不能达到的。如利用单硬酯酸甘油酯和甲苯二异氰酸酯合成封端异氰酸酯基的预聚物，再利用预聚物两端的反应活性对其进行扩链、中和、乳化等得到自乳化型阳离子聚氨酯乳液，是一种性能优良的新型表面施胶剂。

PUD是由二元或多元有机异氰酸酯与多元醇化合物相互作用而得。用不同官能度的原料可以合成线型或体型结构的高分子聚合物。聚氨酯是异氰酸酯与活泼氢反应的产物，具有反应活化

亚太浆纸论坛 http://www.maxyeah.com

能低，常温下即可应用，且氨基甲酸酯能形成氢键，带有异氰酸酯与活泼氢的化合物种类繁多，使得聚氨酯制备容易，产物性能优异。阴离子 PUD 一般是在聚氨酯预聚体中引入羧基或磺酸基，阳离子型聚氨酯采用两种方法引入亲水基团，即采用与卤素元素化合物和叔胺化合物反应引入季铵盐。阳离子聚氨酯施胶剂能很好地吸附在带负电的纤维表面，阳离子聚氨酯的制备成为更重要的产品。用异氰酸酯单体、聚醚多元醇及其他原料制备阳离子 PUD 的流程如图 6－13 所示。

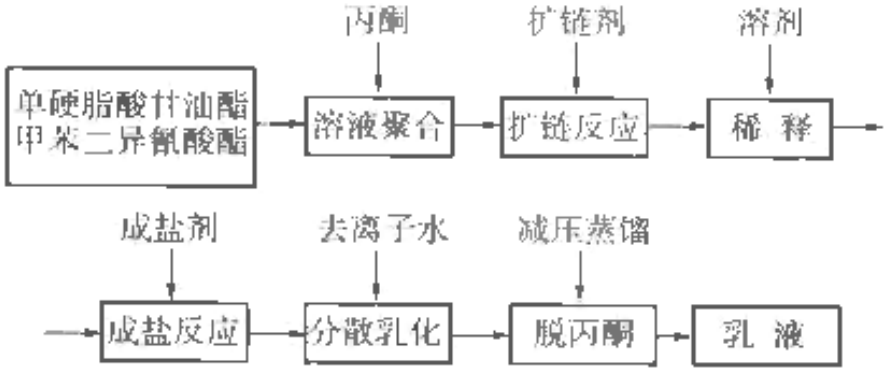


图 6－13 PUD 制备流程图

PUD 的制备过程分为三步，预聚体的制备、扩链和中和。

反应原料是低聚物多元醇和异氰酸酯。水性聚氨酯制备中常用的低聚物多元醇一般以聚醚二醇、聚酯二醇居多，有时还使用聚醚三醇、低支化度聚酯多元醇、聚碳酸酯二醇、聚己内酯二醇等低聚物多元醇。与聚醚多元醇相比较，采用聚酯为原料制得的水性聚氨酯，成膜后强度高、黏附力也好，虽然聚酯本身的耐水解性能比聚醚差，但通过采用耐水解性聚酯多元醇，可以提高水性聚氨酯的耐水解性。脂肪族非规整结构聚酯的柔顺性也较好，胶膜强度较高的优点尤为突出。因此，作为施胶剂的制备，使用聚酯多元醇较为合适。

亚太浆纸论坛 www.paperyeah.com

制备聚氨酯乳液常用的二异氰酸酯有甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)等芳香族二异氰酸酯,以及异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、亚甲基-二环己基-4,4'-二异氰酸酯(H12MDI)等脂肪族、脂环族二异氰酸酯。脂肪族或脂环族二异氰酸酯制得的聚氨酯,耐水解性比芳香族二异氰酸酯制得的聚氨酯好,因而水性聚氨酯产品的储存稳定性好。国外高品质的聚氨酯水性聚氨酯一般均采用脂肪族或脂环族异氰酸酯原料制成,而我国受原料品种及价格的限制,大多数用TDI为二异氰酸酯原料。

在聚氨酯的合成体系中常常加入小分子的二元醇或二元胺作为扩链剂。其作用除可增加聚合物相对分子质量外,更重要的作用是与异氰酸酯反应后在所得聚合物分子中形成"硬段",可显著影响聚合物的硬度、模量、结晶性等,也可用来改善成型特性,包括凝胶时间、增黏以及湿强度等。相同的亲水基含量,不同的亲水扩链剂合成的聚氨酯树脂乳化效果和乳液涂膜的性能不同,N-甲基二乙醇胺含有两个羟基参与扩链反应,生成相对分子质量适中的预聚物,易乳化,乳液涂膜硬度高,所以选用N-甲基二乙醇胺作为扩链剂较好,见表6-3。

使用如N-甲基二乙醇胺等亲水扩链剂制得的预聚体并不具有亲水性,未被中和成盐的基团亲水性较弱。若直接在水中分散,则因亲水性差而不易分散。对于阳离子聚氨酯的制备来说,聚氨酯链上的叔胺基在被酸中和成季铵盐离子才具有较强的亲水性。选择合适的中和剂对于聚氨酯分散液的形成很重要,见表6-4。由乙醇酸和冰乙酸中和的乳液粒度较小,黏度较低,乳液外观呈透明溶液状,具有很好的乳液稳定性。在阳离子聚氨酯乳液的制备中,乙醇酸和冰醋酸是较适合的中和剂,冰醋酸相对经济易得更为常用。

亚太浆纸论坛www.paperchina.com

表 6-3 扩链剂对 PUD 乳液性能的影响

扩链剂	2,3-二溴丁二酸	N-甲基二乙醇胺	三乙醇胺	二甲基乙醇胺
中和剂	三乙胺	乙酸	乙酸	乙酸
预聚物外观	暗红色、大量悬浮物	淡黄透明	微浑	透明
乳液外观	石灰水状、有沉积	微透明	不能乳化	透明
乳液稳定性	1h 后有沉淀	30 天后无沉淀	不能乳化	30 天后仍透明
乳液成膜性	不成膜	成膜性好、涂膜不黏	不能乳化	涂膜发黏
涂膜硬度（邵氏 A）	—	32	不能乳化	17

非离子聚氨酯乳液与阴离子聚氨酯乳液和阳离子聚氨酯乳液相比，乳液具有较好的耐酸、耐碱和耐盐稳定性。其制备方法有：①普通聚氨酯预聚体或聚氨酯有机溶液在乳化剂存在下进行高剪切力强制乳化。②制成分子中含有非离子型水性链段或亲水性基团，亲水性链段一般是中低分子量聚氧化乙烯。如用 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、聚乙二醇，蓖麻油等进行聚合得到一种水溶性非离子型聚氨酯乳液。又如用甲苯二异氰酸酯(TDI)，聚乙二醇 2000，聚醚多元醇 N220 为主要原料制备了非离子聚氨酯乳液。

另外，用苯乙烯、丙烯酸酯和马来酸酯共聚，制备中等相对分子质量聚合物，抗水效果比 SMA 还好，因为分子链上引入了羧基，水分散性好，可在水中聚合，采用酯类单体使疏水性提高。

亚太浆纸论坛 www.chinapaper.com

表 6-4 不同中和剂的 PUD 乳液性能的影响

预聚体组成	聚酯/T-80	聚酯/T-80	聚酯/T-80	聚酯/T-80
聚酯相对分子质量	2000	1000	1000	1000
—NCO/%	2.41	4.12	6.15	7.5
中和剂	乙醇酸	乙醇酸	乙醇酸	乙醇酸
固含量/%	28	28	2325	30 黏度/(mp·s)
乳液外观	白色乳液	浅粉透明液	黄色透明	浅粉透明液
试片外观	黄色透明	黄色透明	黄色透明	黄色透明
预聚体组成	聚酯/T-80	聚酯/T-80	聚酯/T-80	
聚酯相对分子质量	600	1000	1000	
—NCO/%	5.63	4.46	6.15	
中和剂	乙醇酐	乙醇酐	冰醋酸	
固含量/%	30	30	30	
黏度/(mp·s)	35	35	25	
乳液外观	白色乳液	白色乳液	黄色透明	
试片外观	浅黄色透明	浅黄色透明	黄色透明	

虽然国内以淀粉、聚乙烯醇为表面施胶剂的由来已久，但是新型合成表面施胶剂的推行发展很快，大型纸厂及高档纸产品正在采用合成的表面施胶剂。随着市场对新产品的认可及传播，SMA、SAE、SAA 和 PUD 将成为主导纸品表面施胶剂。

亚太浆纸论坛www.maxyean.com

7 过程化学品

造纸过程化学品包括用于增强、助留、助滤作用的高分子合成物质，这些助剂分别称作增强剂、助留剂、助滤剂。充分运用新型高效造纸化学品是造纸工业提高生产效率和产品质量、降低成本、减少污染的主要手段。该部分介绍干强剂、湿强剂、助留和助滤剂。

7.1 干强剂

用于增强纸及纸板强度的一类精细化学品称为造纸增强剂，纸张增强剂根据效果不同，可分为干强剂和湿强剂两类，其增强机理亦有所不同。干强剂是造纸工业中增加纸张强度的另一类重要化学品，许多水溶性的，与纤维能形成氢键结合的高聚物都可以成为干强剂。干强剂通常用于补偿添加填料或低等级的纤维（如再生纤维）所引起的纸强度的下降。这里主要介绍几种造纸工业中常用的干强剂，以及有关干强剂的最新研究发展方向。

增强剂的增强机理。天然和合成干强剂大部分都是亲水性高分子，这些高分子分散在纤维之间增加了纤维间成键数量，从而达到提高纸张强度的目的。大多的干强剂部含有接在主链环上的阳离子基团，这样就增加了聚合物和纤维间的结合力，提高了聚合物的留着性。目前常用的干强剂有天然聚合物如淀粉及其改性物（如阳离子淀粉、阴离子淀粉）、合成聚合物如聚丙烯酰胺、乙二醛聚丙烯酰胺和聚乙烯醇等以及其他水溶性天然产物类干强剂。在大多数情况下，仅加入质量分数0.1%～0.35%的该类物质就可达到有效的干强效果。我国目前仍以阴离子聚丙烯酰胺和改性淀

亚太浆纸论坛 www.maxon.com

粉为主。纸的强度是受多种因素影响的，首先取决于成纸中纤维间的结合力和纤维本身的强度，以及纸中纤维的排列和分布。而最主要的是纤维间结合力，纤维的结合力一般有四种：化学键、氢键、范德华力和纤维表面交织力。其中氢键结合力是纸张结合强度产生的主要方式，纤维素分子的羟基相当多，由无数微纤维相互间形成的氢键结合力是很大的，这是干强度产生的主要原因。干强剂从其分子结构的特点来看大多是含有多羟基的高分子聚合物，这就是与纤维素分子间形成氢键结合的基础，干强剂分子中的氢键形成基团与纤维表面的羟基形成氢键。如淀粉的自由葡萄糖羟基参与了纤维表面纤维素分子氢键的形成，所以淀粉增加了内部纤维的结合力，在两束纤维间的自然结合面上增加了氢键的数量。同时干强剂对纸页成形过程有一定的改进作用，干强剂此时起高效分散剂的作用，即干强剂使浆中纤维分布更均匀，提供了更多的纤维间以及纤维与高分子间结合，从而提高了干强度。

7.1.1 聚丙烯酰胺

聚丙烯酰胺是丙烯酰胺均聚或与其他单体共聚而生成的质量分数在50%以上的水溶性高分子，化学结构式为：

$$-CH_2-\underset{\displaystyle CONH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle CONH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle CONH_2}{\underset{|}{CH}}$$

由于PAM的水溶性及主链上酰胺基的活泼性，使其具有广泛的应用性能，用量最大的领域是油田的三次采油，其次是水处理和造纸。它是一种发展很快的精细化工产品，目前有几千个品种。它的生产方法主要有3种：水溶液聚合法、反相乳液聚合法和辐射聚合法。

水溶液聚合法是生产聚丙烯酰胺的传统方法，采用该法可以生产聚丙烯酰胺胶体和粉状产品。一般聚丙烯酰胺胶体采用

亚太浆纸论坛 www.maweah.com

8%~10%丙烯酰胺水溶液在引发剂作用下直接聚合而得；聚丙烯酰胺干粉则多用25%~30%丙烯酰胺溶液进行聚合；聚合后得到的聚丙烯酰胺胶体经造粒、捏合、干燥、粉碎后制得产品。其中的聚合反应是关键工序。如图7-1所示。

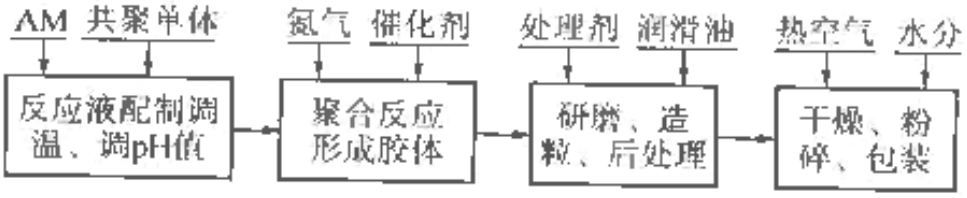


图7-1

该法具有生产安全、工艺设备简单以及生产成本较低等优点，是目前国内外生产聚丙烯酰胺普遍采用的方法。我国采用该法生产聚丙烯酰胺最早采用手工作坊式的盘式聚合，后来采用捏合机。20世纪80年代后期开发了锥形釜聚合工艺，由核工业部五所在江都化工厂试车成功。20世纪90年代从国外引进的聚合技术，类似于国内的技术，只是反应釜可以旋转，聚合釜的容积也较大，可以达到5000L。

乳液聚合是聚丙烯酰胺合成的另外一个比较重要的方法，其常规操作是将丙烯酰胺水溶液分散在汽油等有机溶剂中剧烈搅拌，使溶液形成分散均匀的乳液体系，而后加入引发剂引发丙烯酰胺反应得到聚丙烯酰胺。这种方法的特点是高聚合速率、高转化率条件下可以得到高相对分子质量的产品（乳胶或者干粉）。

反相乳液聚合法是指水溶性的丙烯酰胺借助表面活性剂（多采用非离子型表面活性剂）的作用使丙烯酰胺单体分散在油相中形成乳化体系，在引发剂作用下进行乳液聚合，形成稳定的高分子量速溶的聚丙烯酰胺胶乳产品，经共沸蒸馏脱水后得到粉状聚丙烯酰胺。由于聚合反应是在分散于油相中的丙烯酰胺微粒中进行，因而在聚合过程中放出的热量散发均匀，反应体系平稳，易控

亚太浆纸论坛 www.paperchina.com

制，适合于制备高分子量且相对分子质量分布窄的聚丙烯酰胺胶乳或干粉型产品。

辐射聚合法是丙烯酰胺单体在紫外线或射线引发直接聚合得到固体聚丙烯酰胺产品。该法生产工艺简单，但设备投资大，且所得产品相对分子质量分布很宽，故目前还没有进行大规模工业生产。

聚丙烯酰胺合成条件复杂，温度、单体浓度、引发剂种类及浓度、体系 pH 值、助剂、水解条件等都强烈影响产品的质量。一般低温(0～10℃)、较低引发剂浓度、合适单体浓度(20%～35%)及 pH 值(6～11)，恰当的水解度、水解时间和温度，是合成相对分子质量高的聚丙烯酰胺的必要条件。引发剂和助剂的加入更加重要。

目前广泛应用于 AM 聚合的引发剂主要有氧化-还原引发剂和偶氮类热分解引发剂，常用的氧化-还原引发剂主要有过硫酸盐、有机过氧化物-亚硫酸(氢)盐、硫代硫酸盐或偏重亚硫酸盐的组合，过硫酸盐、有机过氧化物-有机叔胺的组合，高价金属离子-有机还原剂的组合等。热分解引发剂是分子中含有弱键的化合物，主要有无机、有机过氧化物和有机偶氮类。如偶氮二异丁腈(ABN)及其水溶性衍生物。偶氮类引发剂的分解特点是，需要较高的温度，分解反应为动力学一级反应，只产生一种自由基，几乎无链转移。因此偶氮类引发剂即使在较高温度下引发 AM 聚合，也不会造成 PAM 相对分子质量很大程度上的损失，单纯用偶氮类合成 PAM，也能得到相对分子质量 1000 万～2000 万的产品。ABN 在我国超高相对分子质量 HPAM 的合成中被广泛使用。

为了得到各方面性能优异的产品，反应体系中加入合适的各种助剂是必不可少的。合成 PAM 时，往往超高相对分子质量与交联是相互矛盾的，超高的相对分子质量需要保持低的引发剂浓度，这会导致交联现象的发生。甲酸钠或异丙醇是被广泛使用的链转移剂。这些小分子可以阻止交联发生，改善产品水溶性能，但

亚太浆纸论坛 www.apppaper.com

是也会削弱相对分子质量的增长，因此必须有一个合适的浓度范围。尿素也被发现能极大地改善水溶性，而且在很大的浓度范围内对产品相对分子质量几乎没有什么影响，所以也被广泛应用。另外，有人也用无机盐如 Na_2SO_4、$(NH_4)_2SO_4$，以及有机表面活性剂如 Span20、Tween20、OP210、十二烷基磺酸钠等改善水溶性，取得了不错的效果，并发现有一些物质能提高反应速率或提高产物相对分子质量，因为这些助剂如无机盐等对链增长自由基有络合作用，可改变链增长自由基的活性，因此，助剂的选择也是一个值得研究的领域。

PAM 是丙烯酰胺(AM)共聚或与其他单体共聚而生成的质量分数在 50%以上的水溶性高分子。根据官能团类型，PAM 可分为非离子型、阴离子型(APAM)、阳离子型(CPAM)和两性型 4 类。PAM 具有易水解、使用方便、环境友好等优点，它可用作纸张增强剂、助留助滤剂等。但 PAM 呈电中性，不能有效地吸附在纸浆中的纤维上，因此用作纸张增强剂时需进行离子化处理。常用的方法有：通过酰胺基水解得到含部分羧基的阴离子型聚丙烯酰胺(APAM)；通过 Hofmann 降解反应或 Mannich 反应生成阳离子型聚丙烯酰胺(CPAM)；或通过丙烯酰胺和其他单体共聚生成阴离子型、阳离子型或两性聚丙烯酰胺。

目前，国内外大多采用水溶液聚合法。但产品品种单一，有效成分含量低(质量分数约 8%)，使用效果差，实际应用成本过高，因此限制了国内对 PAM 的使用。改性的干强剂目前的研究十分活跃，如以丙烯酰胺、丙烯腈、丙烯酸和促进剂(MPA)为原料合成两性聚丙烯酰胺纸用干强剂，结果表明，生产的干强剂与国内其他厂家同类产品相比，增强效果较好。以水溶液聚合法合成的甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵/丙烯酰胺/马来酸(DMC/AM/MA)三元共聚物，制得适合封闭循环抄纸条件的两性聚丙烯酰胺，抄片实验表明其在封闭循环条件下增强效果已达到进口两性聚丙烯酰

亚太浆纸论坛 www.paperchina.com

胺增强剂水平，比阳离子聚丙烯酰胺有明显的抗阴离子垃圾干扰能力。以丙烯酰胺和二甲基二烯丙基氯化铵(DDAC)为主单体通过自由基共聚反应合成了水包水型阳离子聚丙烯酰胺(CPAA)乳液增强剂，结果表明，助剂使纸页表面纤维分散状态得到改善，断口处纤维的结构形态表明纤维间的作用得到了加强。以醋酸乙烯酯(VAc)、丙烯酸丁酯(BA)、苯乙烯(St)、二甲基二烯丙基氯化铵、丙烯酰胺(AM)为单体，采用乳液聚合法合成了阳离子聚丙烯酸酯乳液纸张增强剂。该聚合物乳液增强剂对龙须草浆和废纸浆的增强效果较漂白针叶木浆显著。目前，CPAM 已开发成功，但存在性能不稳定、价格较高等问题。两性 PAM 和 PAM 接枝共聚物仍处于研究阶段，尤其适用于草类和废纸原料造纸的高效 PAM 增强剂亟待开发。聚丙烯酰胺制备举例。

采用丙烯酰胺在过硫酸铵的引发下合成聚丙烯酰胺，反应方程如下：

$$n\mathrm{CH_2{=}CH}\xrightarrow{(\mathrm{NH_4})_2\mathrm{S_2O_8}}\left[\mathrm{CH_2{-}CH}\right]_n$$
$$\qquad\qquad\quad|\qquad\qquad\qquad\quad|$$
$$\qquad\quad\mathrm{CONH_2}\qquad\qquad\quad\mathrm{CONH_2}$$

在 100mL 烧杯中加入 10.0g 丙烯酰胺和 80mL 蒸馏水，搅拌溶解。再把烧杯置于恒温水浴中，慢慢搅拌升温至 60℃，准确称取(0.050±0.001)g 过硫酸铵，用 10mL 蒸馏水溶解，然后倒入 100mL 烧杯中，反应 0.5～1h，冷却，出料得产品。

7.1.2 其他造纸干强剂

实际生产中应用的主要干强剂还有淀粉，有关淀粉的详细内容见表面施胶剂章节。另外还包括壳聚糖、瓜尔胶、CMC、聚乙烯醇(PVA)等。但一般情况下仍需对这些物质进行一定的改性才能使其具有更好的效果，比如以乙二醛改性的聚乙烯醇，用于表面施胶可显著提高纸张的耐折度、抗张强度以及撕裂度等干强性能，

亚太浆纸论坛 www.paperyoo.com

是一类极具发展潜力的干强剂。目前，国外对干强剂的研究主要集中在新工艺、新产品的开发应用上，如将 PAM 胶乳用来表面涂布和内部添加均获得较好的增强效果；将 PAE、丙烯酸单体、苯乙烯和丁二烯进行乳液聚合得到的产物具有良好的湿强效果；将瓜儿胶或羟丙基瓜儿胶与乙烯基单体的接枝共聚，以利于发挥天然高分子和合成高分子的优势，以适应绿色环保理念和造纸工业循环经济的要求。而我国对胶乳类增强剂的研究主要集中在非离子型和阳离子型上。今后研究重点在于高效、价廉乳液类增强剂的开发与应用。比较新型的干强剂有采用聚丙烯酰胺(PAM)的 Hofmann 降解反应制得聚乙烯胺(PVAm)，对漂白阔叶木浆、漂白针叶木浆、混合木浆、脱墨浆和废纸浆均有很好的增强作用；有以丙烯酰胺(AM)、二甲基二烯丙基氯化铵(DDAC)、2-甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)、丙烯酸(AA)为原料合成的多功能造纸助剂共聚物，具有使纸张干强度明显增加和滤水时间显著缩短的效果。也有采用将一种或者几种增强剂与 $Al_2(SO_4)_3$ 或施胶剂联用，也对纸张强度的增加有一定的提升作用。例如以苯酚、甲醛与三乙胺反应得到胺基改性酚醛树脂，再加入阳离子淀粉，则具有协同增强作用效果，抗张指数和环压指数都有很大的提高。HDS 是一类多元共聚的两性聚丙烯酰胺，以丙烯酰胺单体为基础，根据不同用途添加不同种类和不同量的水溶性阳离子、阴离子单体，加入各种助剂，在水溶液条件下交替共聚得到的干强剂。以水为介质，以阳离子淀粉和窄相对分子质量阴离子聚丙烯酰胺为单体，通过水溶液聚合，制备了稳定的阳离子淀粉-窄相对分子质量阴离子聚丙烯酰胺的接枝共聚物为主的聚合物溶液，用于中性抄纸有很好的效果。将阳离子淀粉与窄相对分子质量阴离子聚丙烯酰胺接枝来制备纸张增干强剂弥补了两者的不足之处。聚合物相对分子质量大大增加，支链上无数个酰胺基与纸浆纤维素分子的羟基形成氢键结合，有较强的吸附作用。此外，对于 PAM 与其他增强剂的

亚太浆纸论坛 www.paper.com

共用和两性 PAM 的研究是近来国内外发展的重要趋势，如将 CPAM 和阴离子瓜尔胶共用；将 PAE、PAM 和水共混；将丙烯酸、丙烯酰胺、阳离子单体和少量交联剂在引发剂作用下共聚等。

7.2 湿强剂

纸张强度取决于纤维本身的强度和纤维间联结的强度以及纸中纤维的排列和分布，即纸中纤维间的结合力和纤维本身，其中最主要的是纤维间结合力。这种结合力主要是氢键的结合力，纤维素纤维形成氢键的能力在于纤维素羟基的存在，纤维之间氢键的结合使纸页中的纤维在没有粘合剂的情况下相互结合给纸页一定的强度。经湿强剂处理过的纸张，在其内部既有纤维与纤维的交织，又有加入的聚合物分子通过纸的干燥处理而发生化学反应的聚合物之间的化学交联，以及聚合物与纤维间的化学交联，使得纸张在水中不易膨胀，限制了润胀，而产生湿强度。湿强度机理是聚合物分子相互交联形成网状结构包裹在纤维周围，束缚了纤维的润胀，保持了纸的湿强度；同时这些高聚物可与纤维间以共价键或离子键结合，这些键在数量和强度方面都足以克服纤维与水的相互作用，使纸张保持一定强度。

应强调的是单独应用湿强剂并不能达到湿强剂的最佳效果，必须与助留助滤剂配合使用，湿强助剂才能尽量多地保留在纸页中发挥作用，同时可增加填料和细小纤维的留着。

湿强剂主要分两大类，即以 MF 和 UF 为代表的酸性熟化树脂和以 PAE 为代表的碱性熟化树脂，后者的优越性较多。这里将讨论几个主要的增强剂：聚酰胺环氧氯丙烷(PAE)、阳离子型聚丙烯酰胺(CPAM)、聚胺类(PA)和壳聚糖类、甲醛树脂(又可分为脲-甲醛树脂(UF 树脂)和三聚氰胺-甲醛树脂(MF 树脂))。湿强剂加入质量分数为 0.5%～1.0%(对绝干纤维)。

亚太浆纸论坛 www.chinapaper.com

7.2.1 阳离子型脲醛树脂

脲一甲醛树脂属于热固性树脂，可分为非离子、阴离子、阳离子和两性 UF 树脂。离子型 UF 树脂的水溶性大大提高，阴离子和两性 UF 树脂需要通过硫酸铝吸附子纤维，阳离子 UF 树脂可直接吸附到纤维上。由于脲醛树脂中有游离的甲醛析出，近年来的应用不断减少。目前，一些研究者开始试验改性的脲醛树脂。如以乙二醛部分或全部替代甲醛合成脲醛树脂的合成条件以及产物对纸张产生的湿增强效果，结果表明，以乙二醛完全替代甲醛合成的乙二醛/尿素树脂对纸张的湿强性能有明显的改善，同时又完全没有甲醛的污染，适于用作纸张湿强剂。阴离子脲醛树脂能用于增加由未漂化学浆生产的纸和纸板的湿强度和干强度，它们主要应用于硫酸盐浆纸袋纸和低定量皱纹牛皮纸。使用阴离子脲醛树脂的一个重要好处是获得较好的经济效益。阴离子脲醛树脂用硫酸铝来定着时，硫酸铝的需求量可高达质量分数 3%。阴离子脲醛树脂的质量分数通常为 0.5%～3%（以固体表示，对绝干浆），为了获得最佳湿强度，白水 pH 值必须为 4.5～5。阳离子脲醛树脂比阴离子脲醛树脂有更广泛的适用性。由于它们带有阳电荷，因此不需要加入硫酸铝就能吸附到纸浆纤维上，包括漂白浆纤维。添加硫酸铝确实对湿强度有一定程度的增加，但是增加的程度不像用阴离子树脂那样大。

7.2.2 三聚氰胺甲醛树脂

MF 树脂是三聚氰胺与甲醛反应所得到的聚合物。MF 树脂内含有羟甲基，能在纤维束间形成醚化结构。这种不同分子间的交联而产生抗水性，使纸页取得增湿强度效果，故在造纸工业中主要作湿强剂、抗水剂。用作造纸工业中的主要是三羟甲基三聚氰胺。但由于其稳定性、水溶性及游离甲醛含量均不理想且对纸张

亚太浆纸论坛 www.maxyeah.com

的白度和耐久性有不良影响，故目前广泛使用的是改性的 MF 树脂。利用尿素和甲醛发生环化反应生成的预聚体对 MF 树脂进行改性，得到了一种高含固量造纸用湿强剂。改性后的三聚氰胺甲醛树脂能明显提高纸张的湿/干拉强度，可与水任意比例互溶，储存稳定性达半年以上。目前，国内外这一领域研究主要集中在使用小分子醇类，如甲醇、丁醇等作为醚化剂与少量阳离子改性剂在对甲苯磺酸催化下，封闭其活性基团，防止凝胶，提高产品稳定性。阴离子改性 MF 树脂主要是磺化三聚氰胺树脂。相比之下氨基磺酸盐改性的树脂效果较好，应用广泛。该类产品可在酸性、中性或碱性条件下固化，既可在浆内添加，又可在涂布中配用。目前，由于改性剂与甲醛反应有沉淀和结晶析出并且难以滤去，因此这类产品尚待改进。用阳离子试剂如三乙醇胺、二甲胺等改性的 MF 树脂具有正电性，能较快地被纤维吸附，可在较高 pH 下固化，避免了普通 MF 树脂对纸张白度和耐久性的不良影响。故阳离子型树脂在造纸工业中被广泛用作湿强剂。目前国内外这一领域主要研究的是使用小分子醇类，如甲醇、丁醇等作为醚化剂与少量阳离子改性剂在对甲苯磺酸催化下，封闭其活性基团，防止凝胶提高产品稳定性。制备了一种醚化改性的 MF 树脂，结果表明，制备的改性 MF 湿强剂对纸张的物理性能有显著增强作用，将其与聚酰胺聚胺环氧氯丙烷(PAE)复配应用于抄片中，不但显著提高了纸张的湿强度、干抗张强度、施胶度等性能，而且拓宽了改性 MF 的 pH 值使用范围，减少了酸用量，有利于在中性条件下抄纸。阳离子改性 MF 树脂也被广泛用作涂布加工纸的抗水剂，能赋予铜版纸涂布白纸板较高的湿强度和抗湿摩擦性，此外还可作为纸张的热稳定剂。随着各种特种纸张需求量的加大及三聚氰胺甲醛树脂及衍生物制备工艺的成熟，相信这类物质在造纸工业中将会有更为广泛的应用。近年来，MF 树脂中的游离甲醛含量日益受到更多的关注，同时其储存稳定性是这类产品的关键技术，而提高固含

亚太浆纸网 www.paper.com

量则可提高 MF 树脂使用的经济效益。目前对三聚氰胺甲醛树脂的研究热点便是降低甲醛含量、提高耐储存稳定性和提高固含量。

7.2.3 聚酰胺环氧氯丙烷(PAE)湿强剂

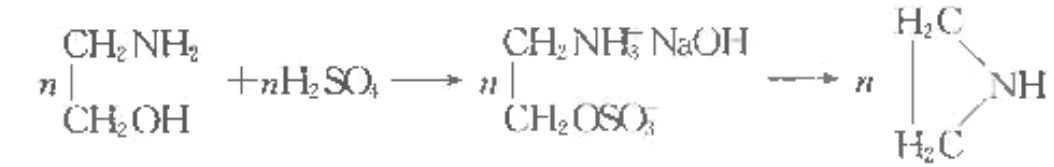
PAE 树脂是可在较宽 pH 值范围使用的强阳离子性、高分子量的湿强剂。有较强的自固着性，对含较多阴离子杂质或高盐浓度的环境有优良的耐性，从而能在这样苛刻的条件下发挥良好的增湿强效果。PAE 树脂在提高湿强度的同时，并不损失成纸的柔软性和吸收性，成纸的白度返黄小、耐热性也较好，被广泛应用于纸巾、液体包装用纸、照相原纸等纸种的生产中。可在中/微碱性条件固化且不含甲醛的 PAE 树脂，由于使用方便，有较好的效果，目前也已成为造纸助剂的研究热点之一。亚胺基及胺基上氮易与尿素发生脱氨化反应的原理制得了高含固量、稳定性好的聚脲改性聚酰胺多胺环氧氯丙烷，结果表明，稳定性好的聚脲改性聚酰胺多胺环氧氯丙烷(PUAE)具有明显的增湿强效果。也有采用松香对 PAE 进行改性的，同样取得了理想的效果。采用两步法并加入乙醇胺(EA)和交联剂水溶性环氧树脂(WEP)对 PAE 进行改性，采用阴离子聚丙烯酰胺(APAM)作助留剂和阳离子改性 PAE 同时应用于棉浆抄纸，研究结果表明，成纸的湿强度可达 39.8%。以廉价的改性剂 M 替换部分二乙烯三胺对 PAE 树脂进行改性，降低生产成本的同时改性树脂的性能也达到纸厂的要求。将 PAE 树脂与其他增强剂配合使用，在一定的条件下，可取得更好的效果。如将两性聚丙烯酰胺和阳离子聚酰胺环氧氯丙烷组成的双元增强系统，不但具有良好的增强效果，同时能改善浆料的滤水速度，能抵抗系统中高的剪切力，是一种市场前景广阔的湿部增强剂。双组分造纸助留增强剂的研制和应用，对传统的助留剂和增强剂单独使用提出了挑战，对改进造纸工艺，提高纸品产量和质量产生了积极作用，它的推广应用将产生良好的经济、社会和环境效

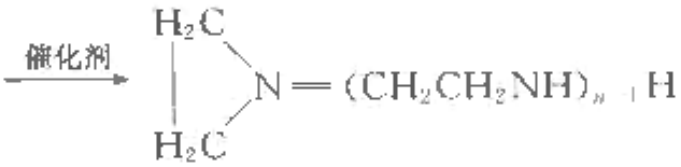
亚太浆纸论坛 www.paper.com

益。对 PAE 树脂的应用需进一步提高对其安全性的认识。在 PAE 的产品中，含有少量来自环氧氯丙烷的副产物，该副产物是低相对分子质量有机氯化物，毒性大。现已开发出能维持原增湿强效果，而在产品中 PAE 是这类化合物含量极少的产品。

7.2.4 聚乙烯亚胺(PEI)

聚乙烯亚胺是目前应用最多、效果得到公认的阳离子型湿强剂之一，它是由乙烯亚胺在酸性催化剂(如 CO_2，草酸)存在的条件下聚合生成的大分子，分子中约含有 1∶2∶1 的伯、仲、叔氨基。其合成如下：





PEI 是一种水溶性高分子，可以任意比例与水混合，使用时通常是直接加入浆内，无需另加明矾来提高其留着率，这是因为聚乙烯亚胺聚合物分子链中含有多个阳离子基团，本身在纸浆体系中呈阳离子性，能够与纤维素的羟基产生静电吸引，形成次价力交联网络。对于聚乙烯亚胺的作用机理，可以认为 PEI 是通过生成较强的原子间的键合而产生增湿强效果，而并不是通过均交联或共交联作用形成一种网络结构，而是认为 PEI 的阳离子基团与纤维素的羧基基团形成一种很强的离子桥，从而起到增湿强作用。

7.2.5 其他湿强剂

由于或多或少含有残余的游离甲醛，且目前各国造纸工业正在逐步由酸性转变为中性或碱性抄纸工艺，适合于酸性造纸的

亚太浆纸论坛 www.maxyeah.com

UF、MF 树脂逐步减少。许多传统的湿强树脂对环境产生不良影响，鉴于环境保护的因素，开发新一代无污染的湿强剂是今后势在必行的发展趋势。聚羧酸就是适应这种趋势的一种新型环保型湿强剂。作为一种新型环保型湿强剂，其对纸张的增强效果已得到充分的肯定，尽管还存在一些不足之处，但通过一定的手段，开发出更有效的聚羧酸湿强剂也极有可能。因此，聚羧酸是一种值得进一步研究，且有望实现工业化和被广泛使用的新型高效环保型湿强剂。壳聚糖是地球上存在数量巨大的含氮天然有机化合物甲壳素，与纤维素有类似的化学结构，是一种优良的造纸化学助剂。如对壳聚糖进行化学改性，引入羟丙基非离子基团，制备出水溶性壳聚糖衍生物羟丙丙基壳聚糖，将其作为造纸湿部添加剂能够有效地加强纤维间的氢键结合，有助于提高纸张的物理强度。目前有关环保型湿强剂的研究国外已经开始，中国对这方面的研究仍处于起步阶段。其他的湿强剂如双醛淀粉、乙二醛一丙烯酰胺接枝共聚物剂、戊二醛类、聚乙烯亚胺等湿强剂的研究也取得了可喜的成果。相信在科研工作者的不断努力下，将会开发出更多的造纸湿强剂，有关造纸湿强剂的研究也会取得更大的进步。

聚酰胺环氧氯丙烷(PAE)的制备：

20 世纪 60 年代，PAE 树脂开始应用于造纸工业，目前已成为应用最为广泛的湿强剂。它的制备方法是通过二元酸和三元胺的反应生成聚酰胺，然后用环氧氯丙烷对聚酰胺进行处理，得到可烷基化的仲氨基，这种基团会自身烷基化，形成 3一羟基氮杂环丁烷基团水溶性、阳离子树脂。该树脂特点：①无毒无味，不含甲醛类的湿强剂；②可在 pH 值为 4 ～ 10 的范围内广泛使用；③具有高效湿强效果，当用量在 0.5%～ 1.0%时，相对湿强度可达 14%左右，因而用量少；④其损纸回收容易，可在 pH 值为 10 条件下进行打浆；⑤具有良好的吸附性能，较高的干强度和暂时的湿强度；⑥含PAE 的纸页刚度低。这种树脂的制备方法大致可分为一步

亚太浆纸论坛 www.lnpaper.com

法和两步法2类。

7.2.5.1 一步法制备

在含水介质中使多胺和环氧氯丙烷反应至希望达到的分子质量为止，然后利用添加的酸，在酸性条件下对反应进行稀释或稳定化。

具体实施：向烧杯中添加2.31 mol环氧氯丙烷，其中带有约相同质量的水，将温度调节至24℃。在30 min内向该混合物中添加1 mol的多亚烷基多胺(1,6-六亚甲基二胺)，同时将反应混合物的温度维持在约40℃以下。然后添加水以稀释该反应，使总的固含量约为54%，由于反应放热，使反应混合物升温至约50℃。然后将混合物加热至约85℃，混合物黏度有所增加。这时，再添加水使固含量约为46%，并将温度调节至76℃，保持该温度，直至达到所需黏度为止。停止加热，添加水使固含量约为38%。冷却至约35℃之后，利用浓硫酸将pH值调节至约2.75。得到的六亚甲基二胺—环氧氯丙烷树脂是高度支化的、不规则结构，并包含许多不同的官能团。

7.2.5.2 两步法制备

第1步是二元羧酸或羧酸衍生物(例如己二酸)和多胺(例如二乙烯三胺)先形成聚酰胺预聚物。第2步，在水溶液中使该预聚物与环氧氯丙烷进行反应，当达到所希望的分子质量或黏度值时，通过添加酸对反应进行稀释或稳定化。

根据合成聚酰胺预聚物的方法不同，两步法又可分为经典法和酶催化法。

1. 经典法(一般所说的两步法)

第1步，预聚物的合成。预聚物合成最普遍采用二羧酸和二胺的缩聚反应，通常在温度150～170℃之间、溶剂和反应物按接近化学计量比例的条件进行。反应过程中形成的水通过蒸馏除去，当达到一定的缩聚度通过加水和冷却终止反应。

第2步，聚合物的形成。预聚物在水溶液中进一步与表卤代

亚太浆纸化工 www.mowyeh.com

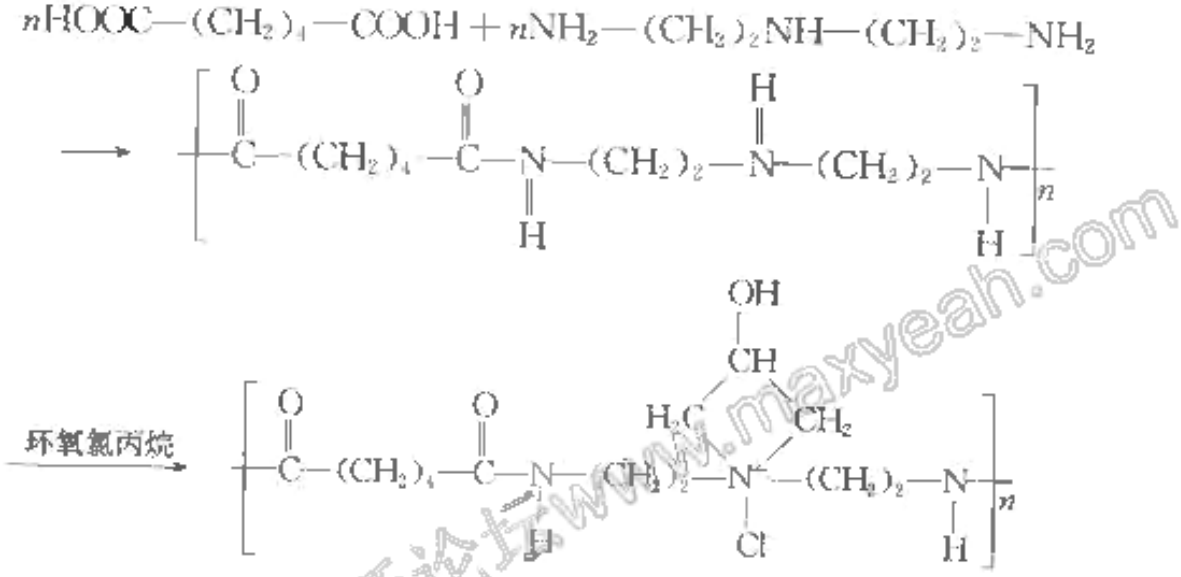
醇反应生成具有储存稳定性的聚合物溶液。由于经济性、广泛适用性和容易使用，表卤代醇最常用的是环氧氯丙烷。其用量与预聚体的仲胺或叔胺功能基直接相关，理论上可采用1∶1物质的量比，实际上环氧氯丙烷和胺功能基的物质的量比可从0.5∶1到1.5∶1。

2. 酶催化法

该方法所用的催化剂是一类脂肪酶。人们最早发现这类酶的功能是催化羧酸醇酯水解。后来又发现这类酶还能催化酯水解的逆反应，包括酯化和酯交换两大类。酶法就是利用脂肪酶对水解反应逆反应的催化效果来制备合成PAE树脂所需的预聚物。

预聚物合成具体实施：将已二酸二甲酯(6.97 g，0.04 mol)、二亚乙基三胺(4.12 g，0.04mol)和Novozym435(0.5 g)在100 mL烧瓶中混合。在油浴中加热至90℃。在敞开容器中将黏性混合物在90℃保持16 h并通入氮气流。出现浅黄色固体，反应完成。在加入甲醇(60 mL)溶解聚酰胺产品，而酶不溶，通过过滤分离酶。通过旋转蒸发分离残留甲醇。最终得到一种浅黄色固体。产量8.4g，M_w为6700 u，M_w/M_n为2.20。

第2步与经典法类似。



亚太浆纸论坛 www.maxyeah.com

7.3 助留助滤剂

助留、助滤剂的作用是增大纸浆上网时的留着率，增强滤水性，从而增加纸产量，减少能耗，利于抄纸。两者一般联合作用。单独地讲，助留剂指帮助纤维、其他化学品更多地保留在纸页中不随水流失的化学品。助滤剂是指能够增加过滤速度或降低滤饼水分的药剂，造纸过程的助留助滤剂主要是指一些阳离子型高分子聚电解质如聚乙烯亚胺、聚丙烯酰胺和环丙烷树脂等，经过充分稀释后在尽量接近造纸机的网部处加入，使浆料呈微絮聚状态从而加快脱水。因为多元助留助滤比一元助留助滤效果好，我们先简单介绍三元助留助滤体系和二元助留助滤体系以及微粒助留助滤体系。

三元助留助滤系统原理：先用高电荷低分子质量的阳离子型固着剂将阴离子垃圾固着在纤维上，之后添加高分子质量低电荷的阳离子型聚合物，使之均匀地分布在纤维和填料上而具有可控的阳电荷，再添加膨润土粒子，形成均匀的微絮体，提高滤水性能，提高留着率。

二元助留助滤系统是先添加低分子质量的阳离子型聚合物，通过电性作用附着在填料和纤维上，形成微絮体。之后再加入高分子质量的阴离子型聚合物，阴离子型聚合物强烈地吸附在阳离子聚合物上，通过架桥连接使纸浆中的纤维、填料接枝共聚，形成黏结力强、抗剪切的絮凝体系，大大提高细小纤维和填料的留着，也提高纸幅的强度。

微粒助留助滤系统是先向浆内添加高分子阳离子聚合物，吸附在长纤维和细小纤维及填料上，形成初期絮聚物，不稳定。之后添加比表面积非常大的带负电荷的无机物（如胶体二氧化硅、氢氧化铝和膨润土），在静电作用下粒子凝集，形成小而致密均匀的絮

亚太浆纸 www.apvean.com

聚物，大幅度提高细小纤维与填料的留着，改善滤水性能。

由于助留、助滤过程非常复杂，目前没有通用的原理或通用的物质一步解决，对一种助剂常常是在一个厂一台机上可成功运用，在另一纸厂或另一台机上就不能，因而助剂的种类也较多。随着造纸机向高速大型化发展，传统的助留、助滤系统难以适应，需开发新型助留、助滤剂。如聚丙烯酰胺是低电荷高分子量的化合物，具有阳性电荷，通过桥联作用使纤维絮聚而产生助留、助滤作用，但所形成的絮凝体经过输浆泵类等的高剪力破坏后难以重新絮聚；另一方面，较强的纤维絮聚作用也恶化纸页的匀度。又如使用双组分体系，先用明矾中的 Al^{3+} 吸附在纤维表面，使其带正电荷，然后再加入带负电荷的高分子化合物，使之与带 Al^{3+} 的纤维及细小纤维结合，而产生助留作用，这种双组分系统适用于酸性抄纸，对中性或碱性抄纸就不适应。在这种背景条件下，需开发新型助留、助滤系统。这里主要介绍新型微粒助留助滤系统、聚合物高分子。

7.3.1 新型微粒助留助滤系统

这种系统一般包括两种成分：一种是阳离子高分子聚合物，如阳离子聚丙烯酰胺；一种是阴离子无机微粒（如阴离子二氧化硅或膨润土）或阴离子微粒聚合物，其作用机理是先在带阴电荷的纸料中加入带阳离子的高聚合物，形成高度絮聚的纤维体。再通过浆料流送过程，在压力筛的高剪切力作用下打散成为微絮凝体，这种微絮凝体再在微粒阴离子的作用下，形成超絮凝结构的纤维体，起到助留作用与助滤作用。

7.3.1.1 微粒助留助滤系统的分类

目前主要的几种系统有，Compzil、Hydrocol、Hydrosil 和 Integra系统。

1. Compozil 系统

这是由瑞典 EKA 公司开发的助留助滤系统，由阳离子淀粉

亚太浆纸论坛 www.maxyeah.com

和阴离子胶体硅组成，当高电荷阳离子淀粉加入系统产生大的絮聚体，被剪切力破坏，当阴离子胶体硅加入后，吸附在带正电荷的小絮聚体上，最后的絮聚主要是电荷中和而不是架桥效应。

2. Hydrocol 系统

它是由 Allied Colloids 公司开发的一种新型多元微粒助留助滤系统，一般先加高分子低电荷密度的阳离子型聚合物，然后加特殊的无机填料，形成二元式控制系统。作用过程是，当高分子量阳离子聚合物加入后，通过桥联作用与纤维形成初始絮聚体，在高剪切力作用下，絮聚体被打散为大量的小碎块，然后加入无机填料通过吸附、静电中和及与阳离子聚合物非电荷段的配合作用，细小碎块重新交联，形成尺寸较小、结构致密的独特凝聚体结构。这种无机填料通常为膨润土，含有铝酸盐层，层间夹着两层硅酸盐，水中的表面积可达 $700m^2/g$，在层板表面呈负电荷，且不受 pH 值影响，在酸性和碱性中同样显示良好性能，适合酸性和中性抄纸系统。

3. Hydrosil 系统

它是由瑞典的 Bovliden Kemi Ab 公司开发，只用于碱性系统，由阳离子淀粉和硫酸铝组成，氢氧化钠和硫酸铝一同使用。当聚合物加入后，先由架桥作用形成大的絮凝体，之后被剪切分散，上网前加入阴离子的微粒，形成小而致密的絮聚体，这些小絮聚体极易脱水，表现为滤水速率提高和留着率增加。

4. Integra 系统

它是由英国 ECC 公司开发的一种多元助留、助滤系统，可在中性和酸性抄纸条件下运行。其核心是采用具有优良分散性能的木素磺酸盐共聚物来分散微絮聚体。作用过程是，首先将超高分子质量的聚丙烯酰胺(PAM)加入到纸机压力筛前形成大絮团，通过高剪切将其分裂成小絮团后，再加入木素磺酸盐，利用其分散性将这些絮团形成稳定、柔性均一的细小絮团，从而取得良好的留着

亚太浆纸论坛 www.paperchina.com

和纸页匀度效果。该体系不使用无机物微粒助剂，全部采用有机物助剂。

7.3.1.2 使用微粒助留助滤系统的优点

目前微粒助留助滤系统的使用成本要比传统的单元或双元助留系统高些，但从全面看，微粒助留助滤的优点是多方面的，其经济效益还是合算的。

(1)在纸机运行性和生产能力方面：可提高网案部、真空部和压榨部的滤水性能；可提高纸机车速和降低干燥部蒸汽的消耗；可净化白水系统，减少沉积物的产生；可减少湿部断纸。

(2)在产品质量方面：改善纸页的匀度；提高纸幅横幅定量水分分布均匀性，从而减少纸页应力带来的翘边、卷曲问题；提高纸页的强度与物理性能。

(3)在节约原料消耗方面：减少蒸汽消耗(提高了进烘缸纸页的干度)；减少纤维的消耗(因减少了白水的流失)。

7.3.1.3 微粒助留助滤的应用

微粒助留助滤系统的开发应用已有 20 多年的历史，一般根据第二组合物(微粒阴离子)的不同，分为三种。即胶体二氧化硅、膨润土、微聚合物。

目前世界上应用微粒系统的纸机大约有 600 台，其中 350 台造纸机使用二氧化硅微粒系统，250 台造纸机使用膨润土系统，其他还有少数纸机应用微聚合物系统。如某新闻纸厂配料为 50% TMP 浆，50%为废纸脱墨浆，pH 值＝7.1，使用阳离子 PAM 和阴离子无机盐微拉 PM810，一次留着率提高到 57%。

7.3.1.4 积极推广微粒助留助滤系统的使用

我国造纸工业有 20%左右的生产能力已达到现代化水平。这部分企业有对微粒助留、助滤的迫切需求，其他大部分的技术水平多为 20 世纪 70—80 年代或更早的水平。这部分使用单元絮凝剂或双元聚合物系统虽尚可满足低技术要求，但使用微粒助留助

亚太浆纸 www.miaxyeah.com

滤系统也可取得较佳生产效果，不过设备水平与其他配套条件要加以适当改造。

(1)目前我国造纸机多为幅宽 3m 左右或更窄，纸机车速 300m/min，这类纸机使用微粒助留、助滤系统后，脱水能力强化了，按理说可以为提高车速增加产量创造条件，这是第一选择。但是有的冲浆泵能力已到极限，没有潜力可挖，这就要调换新的冲浆泵，有的甚至其他脱水元件也要更换，才能适应提高车速的要求。

(2)有的生产品种属高档产品，产品质量要求更高，提高纸的匀度十分重要，这就可能需要将上网浓度进一步降低，使用微粒助留助滤剂提高脱水能力，也就为生产某些高档产品创造了一定条件。

(3)微粒助留助滤系统，其主导作用是纸料电荷的变化，在采用新助剂时应对老系统的湿部性态有所了解，如果老系统的阴性电荷过强就会影响阳离子的桥联作用，如果老系统阳离子过强，就会引起阳离子过量而未被中和也会影响助留、助滤效果。

(4)纸料的 pH 值是一个重要因素，不同的微粒成分会有不同的适用 pH 值范围，如二氧化硅系统，虽然在 pH 值为 5 仍起助留作用，但最佳效果的 pH 值为中性或碱性，即 pH 值为 6～9 效果最好。膨润土系统的适宜 pH 值范围较广泛，在 pH 值为 4～9 均可起作用。

(5)国内早在 20 世纪 70 年代就已开发出多种聚丙烯酰胺产品，阳离子淀粉也已较普遍使用，我国膨润土资源也非常丰富。开发与充分应用这些化工产品应属不难做到的事。

7.3.2 二元助留助滤系统

这种助留助滤系统利用低相对分子质量、高电荷密度的 CPAM 和高相对分子质量、低电荷密度的阴离子聚合物配合使用，一般是在加入 CPAM 之后再加入阴离子聚合物，在纤维表面

亚太浆纸论坛 www.maxyeah.com

进行电反应而起到助留、助滤作用。

其助留机理是，首先阳离子聚合物 CPAM 覆盖在纤维表面形成阳电荷补丁，阳电荷补丁为阴离子提供固着点，然后，高分子质量的阴离子聚合物与补丁结合，但分子链的其余部分受正电荷补丁周围的负电排斥，迫使阴离子聚合物伸至周围的水中，促使其吸附到另一粒子表面的阳电荷补丁上，起到桥联作用，将两粒子结合到一起。

其助滤原理是，运用聚合物使细小组分缠绕而产生大的纤维絮聚团，增大纸页孔隙度，使水和絮凝体之间被脱去，但是絮凝体内的水不能脱去。

7.3.3 三元助留助滤系统

当纸机湿部系统各种溶解性和胶体性物质浓度大大增加时，如废纸和机械浆系统，阴离子垃圾很多，阳离子需求度很高，三元法使用效果较好。

第一步，添加低相对分子质量阳离子聚合物，使浆料中的天然树脂和合成树脂固定在纤维上，这样可以大幅度减轻树脂絮聚体对湿部的负面影响，减少沉积物，充分发挥后续助剂的作用。第二步，添加高电荷的阳离子聚合物，电荷密度高于一般阳离子淀粉的 2～4倍，大量吸附在纤维上，同时还提高纸张强度。第三步，添加无机物如胶体二氧化硅，使之成微絮体。这样可解决高速纸机湿部阴离子垃圾多的问题，改善留着和滤水，同时抄造高质量的纸页。

7.3.4 壳聚糖

壳聚糖是甲壳素脱去乙酰基形成的衍生物。易溶于水、成膜性好、生物降解性好且分子结构与纤维素极其相似、易改性，可同时提高湿强和干强，特别对草浆的干强提高作用是巨大的，在造纸

亚太浆纸论坛 www.maxyeah.com

加工过程中主要用作干强剂、助留助滤剂、絮凝剂。但同时它存在架桥能力差、碱性条件下增强效果差、成本高等缺点，因此需通过化学改性以弥补这些缺点。而且，不同黏度、不同脱乙酰度的壳聚糖对纸浆的增强效果差别很大，壳聚糖对纸浆的增强效果存在着基本上随壳聚糖脱乙酰度的增大而增大的规律。用环氧丙烷等作醚化剂，在碱性条件下对壳聚糖进行接枝改性，将得到的羟丙基壳聚糖配制成适当浓度的胶液，喷涂于纸样表面，进行抗张强度测试、耐折度测试、抗干热加速老化试验、光泽度测试等一系列试验。结果表明，纸样保持了原有的质感、光泽、颜色，抗张强度提高了近一倍，耐折度也有提高。不同浓度的壳聚糖-醋酸溶液表面施胶对纸的技术性能的影响，结果表明，厚度、定量和抗张指数没有变化；撕裂指数和耐折度有所增加；耐破指数明显增大；白度下降；返黄值增加。以缩水甘油三甲基氯化铵为阳离子醚化剂改性壳聚糖，制得的阳离子壳聚糖对蔗渣浆有良好的增强效果，助剂增加了纤维之间的结合，使蔗渣浆强度性能增强。目前，国外对壳聚糖进行改性用作造纸增强剂的研究已取得了一定成果，如将 PAE、聚乙烯亚胺、丙烯酸类单体与壳聚糖接枝共聚。国内在此方面与国外相比，仍有一定差距，但随着越来越多的研究者介入，近年来也取得了不少可喜的成果，如采用反相乳液聚合技术对壳聚糖和丙烯酰胺进行接枝聚合反应，可以得到稳定的壳聚糖反相胶乳，将其用作麦草浆和脱墨浆取得了较好的应用效果，这对我国二次资源的利用有很大的好处。另外阳离子淀粉与壳聚糖作为双助剂共用，能有效地提高纸张的物理强度和填料留着率。随着壳聚糖相对分子质量的增加，双助剂作用效果也随之增加。改性的壳聚糖也可以用于纸张的湿强剂。如研究以自制的羧甲基壳聚糖为抗菌剂，采用浸渍加工法研制湿纸巾，表明用羧甲基壳聚糖制备的湿纸巾具有很好的抗菌效果。

亚太浆纸论坛 www.apppaper.com

8 加工纸化学品

8.1 颜料概述

纸和纸板进行涂布处理已成为常用的加工工序，涂料制备和涂布操作也就成为制纸的重要环节。涂料是由多种化学品组合而成的，包括颜料、胶粘剂、保水剂、消泡剂、润滑剂等，颜料主要是碳酸钙和高岭土，还有二氧化钛，在前面填料章节中已详述。这里主要讲涂料以及颜料的要求、特殊颜料、胶粘剂和涂料助剂，特殊颜料如二氧化硅(白炭黑)和氧化铝。

表 8-1 英国高岭土物理指标

种类	亮度 ISO	粒径小于 2μm 百分比/%	固含量(质量分数)/%
高白度超细	88.0	92	—
超细	86.5	92	—
高白度精细	87.5	80	66.5
精细	85.5	80	66.5
中等细度	83.5	65	66.0
轮转凹印 1 级	83.0	65	62.5
轮转凹印 2 级	79.8	53	—

亚太浆纸论坛 www.maxyear.com

颜料分成三大类，即主体颜料、特种颜料和辅助颜料。主体颜料有高岭土、GCC 和滑石等；辅助颜料有 TiO_2、PCC、塑性颜料、三水合铝($Al(OH)_3$)等，在颜料中用量较少，只起辅助作用；特种颜料有石膏等。高岭土中常采用进口产品，国外高岭土主要产自英国、北美和巴西，特性如表 8-1～表 8-3 所示。煅烧高岭土是一种特种颜料，物理指标见表 8-4，一般用于增加不透明度、白度和掩蔽能力，常作为 TiO_2(钛白粉)的代用品，大体以 2 份对 1 份取代 TiO_2。煅烧高岭土在刮刀涂布中用量一般小于总颜料量的 10%。

表 8-2 北美高岭土物理指标

种类	亮度 GE	粒径小于 2μm 百分比/%	固含量(质量分数)/%
高亮度级			
No. 1(ultrafine)	90～92	95～100	70
No. 1	90～92	90～94	70
No. 2	90～92	80～86	70
普通级			
No. 1	86～88	94～98	70
No. 2	86～88	90～94	70
No. 3	85～87	78～84	70
No. 4	85～86	73～75	70
剥片级			
No. 1	87～89	96～98	69.5
No. 2	87～89	96～98	67.5
No. 3	84～86	45～55	63

亚太浆纸论坛 www.paxyean.com

表 8-3 巴西高岭土物理指标

来源地	亮度 ISO	粒径小于 2μm 百分比/%	固含量（质量分数）/%	长径比
Rio Yari	86.5	97	71	10 :1
Rio Yari	88.0	97	71	10 :1
Rio Capim	89.0	85	70	20 :1
Rio Capim	89.0	92	71	15 :1
Rio Capim	89.0	80	69	25 :1

表 8-4 煅烧高岭土的物理指标

种类	亮度 GE	粒径小于 2μm 百分比/%	固含量（质量分数）/%
低温煅烧	80～82	78～84	—
高温煅烧	90～94	80～94	50～52

表 8-5 高岭土不同长径比对流动性的影响

长径比	粒径分布	50 wt. %<	10 wt. %<	(wt. %)
8	宽	0.3	0.1	71
25	宽	0.6	0.12	71
40	宽	0.8	0.15	63
煅烧高岭土	窄	0.6	0.25	50

低剪切粘度 (mPa·s) @ 30 s−1	高剪切粘度 (mPa·s) @ 1 000 s−1
320	30
400	204
350	250
170	胀流

亚太浆纸论坛 www.maxpeah.com

GCC作为颜料具有瓷土不可比拟的性能，如流变性能好；易配成高固含量涂料；对涂布机的操作性能好；胶粘剂用量相对少；白度高；印刷质量好。因而在涂料中的应用占主要地位。如底涂中100%颜料采用GCC，其他情况下与瓷土配合使用。不同纸种中的GCC用量见图8-1。GCC可以改善颜料流动性能，相同固含量下100%的GCC比100%的高岭土黏度低得多，图8-2是增加GCC对高岭土的用量改善颜料的流动性能。但是在涂层的光泽度方面，瓷土比GCC有优势，图8-3是不同用量GCC(对瓷土)对涂层光泽度的影响，100%瓷土为颜料比100%GCC为颜料的涂层光泽要高得多。所以在面涂中，为了获得高光泽涂层，不能全部用GCC作为颜料。

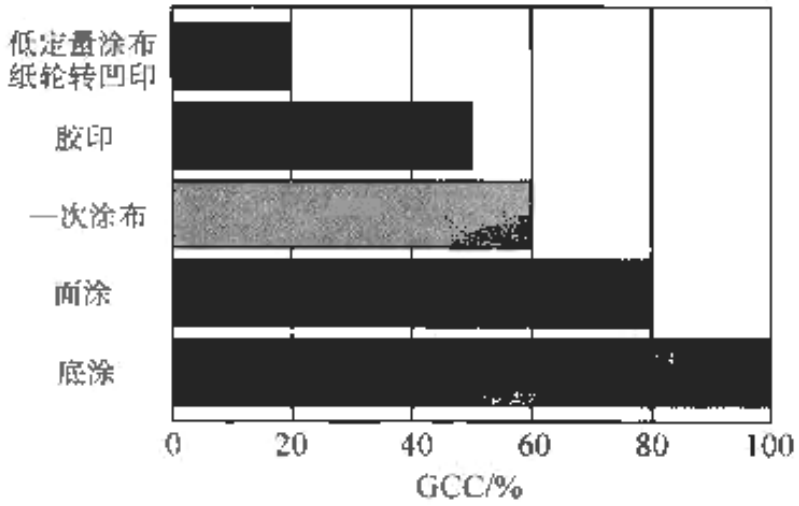


图8-1 不同纸种中GCC的用量

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

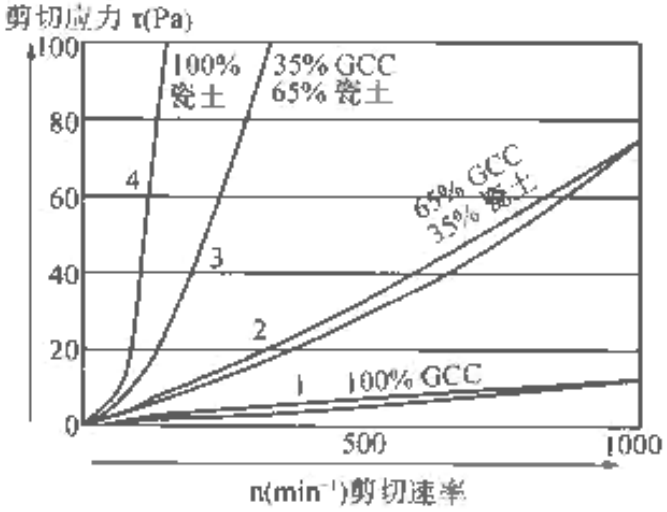


图 8-2 增加 GCC 用量改善颜料流动性能

注：这里固含量 73%，黏度测量用 Brookfield 黏度计在 100 r/min 测量，图中 1 代表 100% GCC (90%<2 mm)，90 mPa·s；2 代表 65% GCC (90% < 2 mm) 和 35% U.S. No. 2 瓷土，混合黏度 170 mPa·s；3 代表 35% GCC (90% < 2 mm) 和 65% U.S. No. 2 瓷土，混合黏度 380 mPa·s；4 代表 100% U.S. No. 2 瓷土，600 mPa·s。

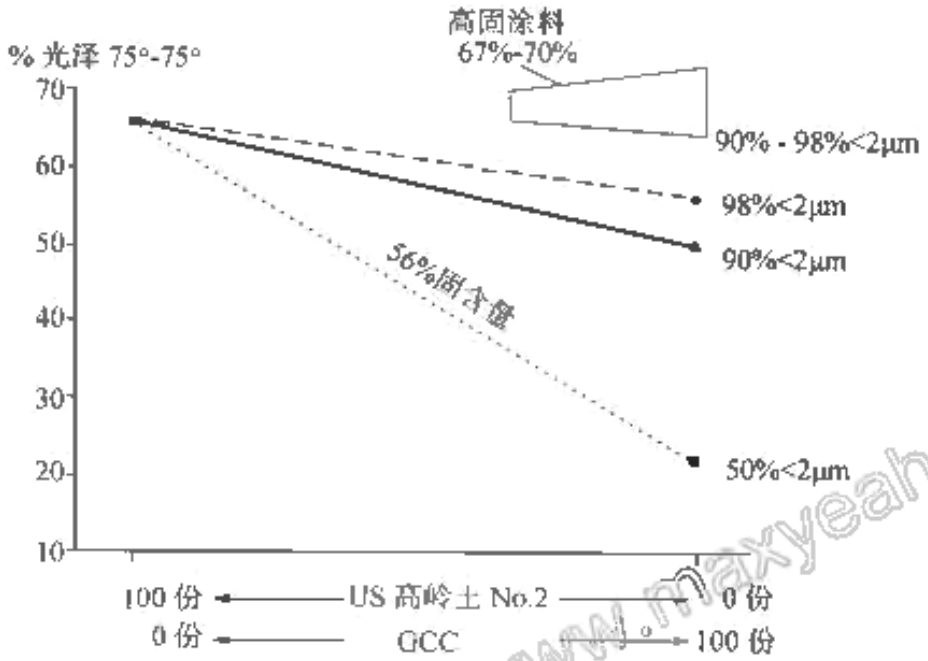


图 8-3 GCC 与瓷土比例变化对涂层光泽度的影响

亚太浆纸论坛 www.maxyeah.com

涂料的发展将是GCC颜料的用量继续增加，高岭土将在粒子规格、规格分布和粒子形状上更趋特色化。丁苯胶乳将在胶粘剂中占主导地位。出于环境上的原因，新的天然或部分天然的胶粘剂有可能在市场上出现，以取代部分合成胶乳。涂料增稠剂将进一步用于新的涂料配方中，以便在高涂布速度下有更好的运行性能。未来，涂料的连续制备将会增加，而且存在着开发涂料循环量少的涂布头的趋势。为了获得更好的工艺控制，还有增加涂料制备和机内循环在线测量的趋势。

当前涂布机的宽度和速度都已有很大提高。机宽增加到10m，涂布机设计速度已达1800～2000m/s，中试涂布机可达到超过3000m/s的速度，但随着运行速度的增加，作用在纸幅上的空气拉拽力、离心作用力和涂布头刮刀加压作用力的加大，使断纸的次数也增加。新的涂布技术如薄膜涂布、自由射流施涂和改良式短驻留涂布头相继开发成功，将解决涂布速度和涂布质量的问题，进一步增加产量和生产效率。

8.2 胶粘剂

8.2.1 胶粘剂概述

造纸涂料胶粘剂有淀粉、聚乙烯醇、胶乳、干酪素等。但是干酪素现已较少使用，在涂布纸和纸板中最常用的是胶乳，因为需要配制成高浓低黏涂料，适应高速涂布机生产。而一些特种涂布纸如彩喷纸则广泛采用聚乙烯醇和淀粉。这里主要介绍合成胶乳，聚乙烯醇参见施胶剂章节，淀粉参见改性淀粉章节。

合成胶乳是造纸涂料的主要胶粘剂，具有以下特点：①对颜料黏合力大，因含有疏水基，耐水性提高；②压光效果好，可提高平滑度和光泽度；③可以制备低黏度高固含量涂料；④油墨吸收性好，

亚太浆纸论坛 www.paper.com

色彩鲜艳；⑤质量稳定，可满足多样化和高度化性能要求。目前，使用的胶粘剂胶乳主要有苯乙烯/丁二烯(S/B)，苯乙烯/丙烯酸(S/A)，聚醋乙烯(PVAC)三种，对涂层性能影响见表 8－6。

表 8－6 三种不同胶乳对涂层性能影响的比较

胶乳种类	分子结构	少量单体	改性剂	涂料特性
S/B 胶乳	丁二烯-苯乙烯共聚交联	丙烯腈、甲基，甲基丙烯酸等	乙烯酸，烷基醇，丙烯酸，丙烯酰胺等	黏结力强 涂料固含量高 刮刀适用性好 涂层光泽高 油墨光泽高
S/A 胶乳	丁二烯-苯乙烯-丙烯酸共聚	丙烯腈、甲基，甲基丙烯酸等	乙烯酸，烷基醇，丙烯酸，丙烯酰胺等	高固含量刮刀涂料 涂料操作性好 高固含量涂料、光泽好 油墨光泽高 涂料稳定性好，质轻
PVAC 胶乳	线性乙烯醋酸盐单聚物	烷基，丁基丙烯酸盐，乙烯基等	乙烯酸	抗起泡性 纤维覆盖好 涂层多孔性 纸板涂料

在聚合乳液中引入不同的极性单体和功能性基团，还可以赋予涂层特殊的性能，如用不饱和羧酸酯类单体，可以提高涂层附着性，耐光性及印刷光泽；用丙烯氰可以提高印刷光泽和油墨凝固性；引入酰胺基、羟基、氨基，可以提高黏结性等。同时可以改变胶乳粒子的结构和粒径大小，以此改善黏结强度和涂料的流动性。另外，利用共聚-共混、核壳共聚、IPN 等技术将异种乳液混合，制

亚太浆纸论坛 www.maigeh.com

备得到一些多功能的复合胶合剂。将羧基丁苯乳液、聚氨酯和干酪素混合，也可应用于涂布胶粘剂。以苯乙烯为原料制得种子乳液，再向其中滴加甲基丙烯酸、甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵(DMC)等单体，制得黏结强度好的阳离子共聚物乳液胶粘剂等。

决定胶乳特性的主要指标是单体组成、凝胶含量、粒径和玻璃转化温度。

1. 单体组成

最初胶乳是由苯乙烯和丁二烯单体共聚而成的橡胶在水中的分散体。其中苯乙烯为硬单体，对增加涂层光泽有利，丁二烯为软单体，对增加涂层强度有利，两者比例变化对涂层性能影响见图8-4。

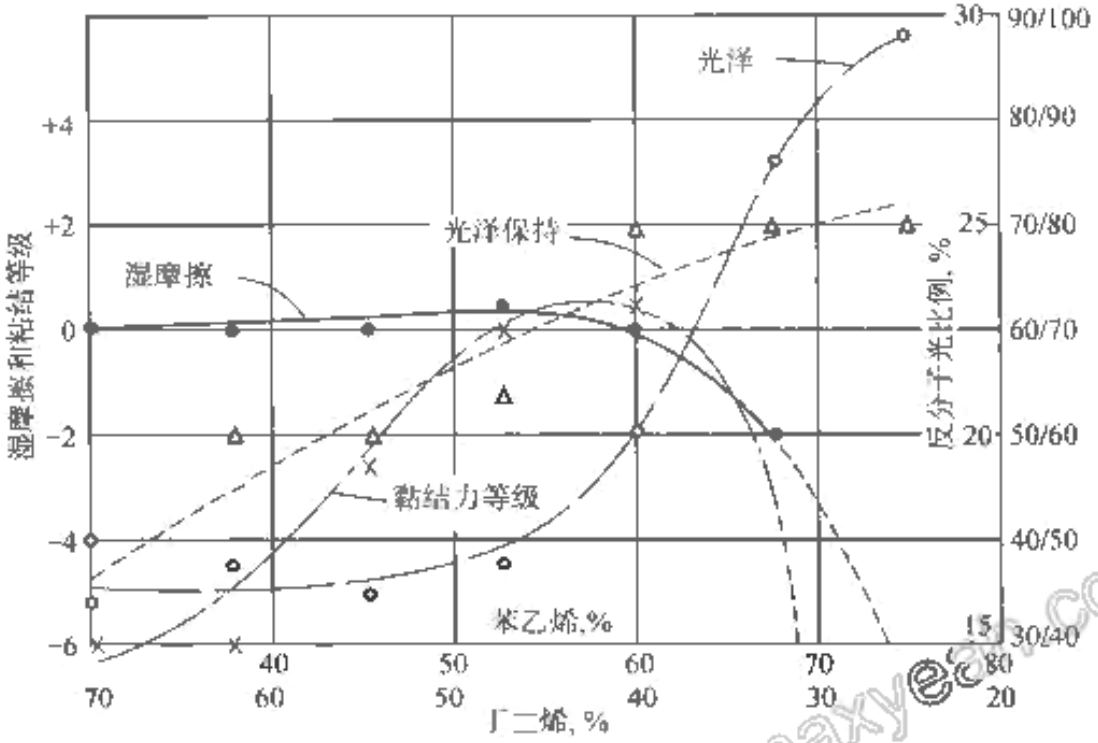


图8-4 苯乙烯与丁二烯单体比例变化对丁苯胶乳涂料涂层光泽和强度的影响

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

现在胶乳是多种单体的聚合物。特别是涂布用的胶乳，为了提高印刷适印性，甲基丙烯酸甲酯和丙烯腈在聚合物中的比率有的已经超过了40%。

另外，为了赋予胶乳及涂料一定的机械稳定性和化学稳定性，增加涂层强度，胶乳还必须进行羧基改性，单独或同时与一元酸的丙烯酸、甲基丙烯酸，二元酸的马来酸、富马来酸、衣康酸等进行共聚，羧酸化程度与涂层强度关系见图8-5。

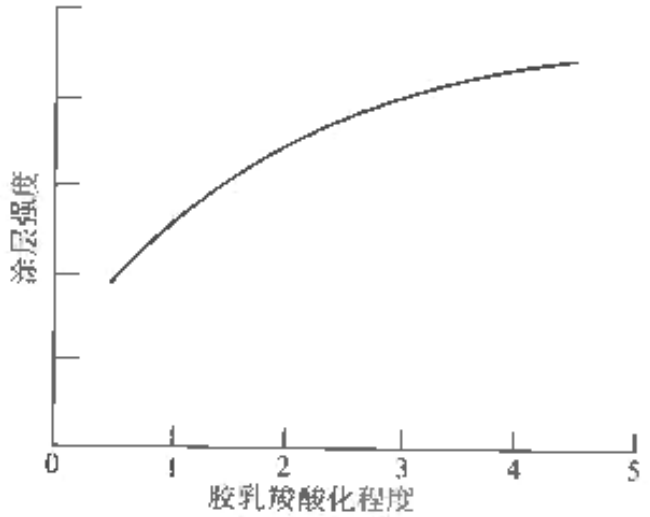


图8-5 胶乳中羧酸化程度对涂层强度的影响

为了同样的目的，也可以与酰胺系单体的丙烯酰胺、异丁烯酰胺和2-羟基乙基丙烯酸盐等含有羟基的单体等进行共聚。这些功能性单体一般占胶乳聚合物的2%～6%。表8-7列出了胶乳中使用的主要单体结构式。

2. 凝胶含量

胶乳是有架桥结构的聚合物，很难测定它的平均分子质量，因此用凝胶含量反映它的分子的相对大小。一般是把胶片溶于特定的溶剂（甲苯、四氢呋喃等）当中，把不溶的那一部分占原胶片的百分比，称为凝胶含量。

亚太浆纸论坛 www.paperchina.com

表 8-7 胶乳中聚合单体及其结构式

	单 体	结 构 式
主要单体	苯乙烯	$CH_2=C_6H_5$
	丁二烯	$CH_2=CH-CH=CH_2$
	甲基丙烯酸甲酯	$CH_2=CCH_3COOCH_3$
	丙烯腈	$CH_2=CHCN$
功能单体	丙烯酸	$CH_2=CHCOOH$
	甲基丙烯酸	$CH_2=CCH_3COOH$
	马来酸	顺-$HOOCHC=CHCOOH$
	富马来酸	反-$HOOCHC=CHCOOH$
	衣康酸	$CH_2=CCH_2COOHCOOH$
	丙烯酰胺	$CH_2=CHCONH_2$
	异丁烯酰胺	$CH_2=CHCONHCH_2OH$
	2—羟基乙基丙酸酯	$CH_2=CHCOOC_2H_4OH$
参考	异戊间二烯	$CH_2-CCH_3-CH=CH_2$
	氯丁二烯	$CH_2=CCl-CH=CH_2$

凝胶含量主要通过链转移剂的种类、数量和添加方法来控制。凝胶含量影响成纸的干拉毛强度、耐起泡性等。一般凝胶含量越高，干拉毛强度越高，反之则耐起泡性差。

3、粒径

涂布用的胶乳平均粒径是 80 ~ 250nm，粒度越小，胶粘强度越大，见图 8-6。通常粒径分布较窄，为了提高涂料流动性、印刷适印性，需控制胶乳产品粒径分布。

粒径一般是通过乳化剂的种类、数量和聚合条件来控制的。胶乳的粒径越小，涂料的高剪切黏度越低，保水性越好，因而可以提高涂布的速度和涂料的固含量。

亚太浆纸论坛 www.maxyeah.com

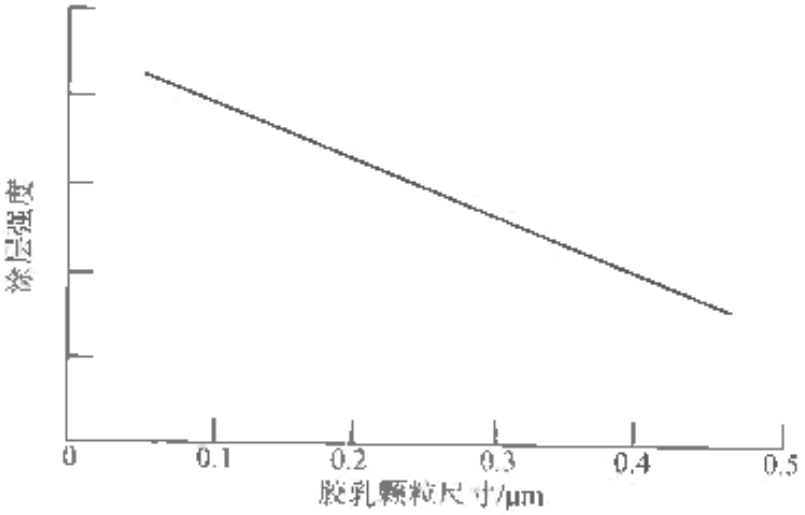


图 8-6 胶乳颗粒尺寸与涂层强度的关系

4. 玻璃转化温度(T_g)

T_g 是常温下胶乳的硬度指标。通常胶乳中苯乙烯的聚合比率越大,硬度越高,相反丁二烯的聚合比率越大,硬度越低。一般胶乳硬度都是通过苯乙烯、丁二烯单体的聚合比率来调节的。不过,最近也常用具有多个 T_g 的胶乳。

T_g 影响着成纸的质量和印刷适印性。T_g 越高,挺度越高,可是 T_g 低也有利于干拉毛强度的提高。

总之,单体组成、羧基改性、凝胶含量、粒径和 T_g 是影响胶乳性质的主要因素。除此之外,粒子形状、粒径分布、聚合物粒子内部构造对胶乳的性质也有很大的影响。

8.2.2 丁苯胶乳

丁苯胶乳是一种合成胶乳,是由不同比例的苯乙烯和丁二烯单体在乳液或溶液中经催化剂催化共聚而成。根据苯乙烯含量、乳化剂、聚合温度的不同而有多种品种,其性能和用途也不同,用作纸的加工的涂布胶粘剂,其 w(苯乙烯):w(丁二烯)=(60 ~ 50):(40 ~ 50),产品为乳白色液体,固含量在 45%~ 50%,pH 值为

亚太浆纸论坛 www.paperyah.com

9.0～10.5。其作为胶粘剂可以使涂布纸得到最高的颜料结合强度和抗湿摩擦强度。根据其分子结构又可分为非羧基丁苯胶乳和羧基丁苯胶乳两种，两者的性能差异很大。乳液法生产丁苯胶乳根据聚合温度的不同可分为热法丁苯和冷法丁苯。冷法制得的胶乳在质量、均匀性等方面较好。因此目前世界上约80%乳液丁苯胶乳用冷法生产。冷法生产工艺流程如下。

丁二烯＋苯乙烯→乳化槽→反应釜→脱气塔→胶乳

↑ ↑

活化剂 调节剂

图8-7 冷法丁苯胶乳的生产流程

在生产中各种物料投放的次序是很重要的，先加入水、乳化剂、助乳化剂，然后再加入单体。引发剂易与其他物料作用，故一般是在后面加入，总聚合时间为6～10h，单体总转化率超过60%左右就要终止聚合，否则转化率过高，会使体系黏度过大，不易散热，由于游离基共聚反应是放热的，如局部过热则易引起凝胶产生支链结构，影响丁苯胶乳的质量。

合成举例：在不锈钢聚合釜中进行聚合试验，其具体过程为：首先抽真空，排出聚合釜中的游离氧，然后加入水相和油相的一次物料，开启搅拌，升温，当温度达到预定值后，加入引发剂溶液，维持反应温度一段时间后升温至聚合反应温度(65℃)，并定时取样检测聚合转化率。当转化率达到预定值时，补加二次物料，继续反应至转化率达到99%以上，加碱液进行中和，降温并出料。阴离子乳化剂为烷基硫酸盐，非离子乳化剂采用烷基酚聚氧乙烯醚，两者质量比5∶1，总用量为单体的1%～1.5%。相对分子质量调节剂采用正二碳硫醇(RSH)，用量为单体的0.45%～0.52%。

丁苯胶乳的性能影响因素：

胶乳的生产过程是一个乳液聚合过程，胶乳的乳液聚合体十

亚太浆纸论坛 www.maxpan.com

分复杂，包含有很多种单体，调节剂，表面活性剂，引发剂共十余种。丁苯胶乳的性能除受聚合条件影响外，苯乙烯、丁二烯的比例对其也有很大影响。当苯乙烯含量增高时，胶乳的塑性增强，硬度增大，压光时需较高压力和温度，这样能压出较高光泽度和平滑度、成膜性能好的纸张，但涂料的黏着力和稳定性下降。

羧基具有很强的活性，随着胶乳羧基化程度的提高，涂料纸剪切黏度和保水性也随之提高，但在高剪切力作用下涂料显现出剪切稀化的特性，这将非常适合于高速刮刀涂布。在羧基丁苯胶乳合成中加入带腈类、酰胺类、酯类等单体或添加含羧基的单体以改进胶乳的性能。

玻璃化温度高，则胶乳成膜相对比较硬。聚合物的玻璃化温度对其柔韧性影响很大，用低玻璃化温度胶乳配制的涂料，可提高涂布纸的缓冲性，使纸具有良好的适印性能。

胶乳的交联度受其 pH 值的影响，交联度值高，则涂布纸印刷光泽度与干拉毛强度高，但其抗起泡性（真空包装性）与湿拉毛强度变差。

使用特殊的乳化剂，如使用相对分子质量为 5 000 ～ 10 000 的乳化剂，可以明显提高胶乳粘合剂的耐水性，减少凝固物含量，提高涂布纸的平滑性能。

胶乳粒径比较细小，意味着胶乳本身需要更多的乳化剂来安定。粒径相对较大时，涂布纸纸面光泽度较高，真空包装性能好，黏接强度则较低。控制胶乳粒径大小和粒径分布，粒径大小和粒径分布也影响成品纸的综合性能。

8.2.3 苯丙胶乳

苯丙胶乳是由苯乙烯、丙烯酸酯类、丙烯酸共聚而成的聚合物，是造纸涂料的又一种主要胶粘剂，还可用作建筑涂料、胶粘剂等，它具有无毒、无味、不燃、污染小、耐候性好、耐光、耐腐蚀等特点。

亚太浆纸网 www.maxyeah.com

苯丙胶乳制备所用的原料和配比如表 8-8 所示。

表 8-8 苯丙胶乳制备原料

原料	配比/%
丙烯酸丁酯	22.7
苯乙烯	21.9
甲基丙烯酸甲酯	1.9
甲基丙烯酸	1.0
保护胶	1.4
乳化剂	2.4
引发剂	0.24
pH 缓冲剂	0.22
水	48.3

在装有电动搅拌器、温度计、带冷凝管的滴液漏斗三品瓶中，加入保护胶，一部分乳化剂和引发剂、1/3 的单体、去离子水，然后升温至 80～84℃，反应 1.5～2.0h 后，滴加剩余原料，保温反应 30min，然后冷却至 40℃，加入氨水调节 pH 值到 8～9，过滤即得产品。

产品外观乳白色，固含量 48%左右，无沉淀、热稳定性好，pH 值为 8～9。粒径 100nm 以下，T_g 在 20℃以内。

8.2.4 聚醋酸酯乳液

醋酸乙烯酯胶乳也是一种主要涂料胶粘剂，具有较好的粘接性，黏度低，固含量高，乳液稳定。醋酸乙烯酯可进行本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合和乳液聚合，作为涂料或胶粘剂多采用乳液聚合。

醋酸乙烯酯的乳液聚合是以聚乙烯醇和 OP—10 为乳化剂，过硫酸钾为引发剂，进行自由基聚合，经过链的引发、增长、终止等

亚太浆纸化 www.chinapaper.com

基元反应，生成聚醋酸乙烯酯乳胶粒，最终得到外观是乳白色的乳液。主要的聚合反应式如下：

$$S_2O_8^{2-} \longrightarrow SO_4^{\cdot}$$

$$R^{\cdot} + CH_2{=}CH(OCOCH_3) \longrightarrow RCH_2CH^{\cdot}(OCOCH_3) + CH_2{=}CH(OCOCH_3) \longrightarrow \sim\sim CH_2CH^{\cdot}(OCOCH_3)$$

$$2\sim\sim CH_2CH^{\cdot}(OCOCH_3) \longrightarrow \sim\sim CH_2CH_2(OCOCH_3) + \sim\sim CH{=}CH(OCOCH_3)$$

(1)实验装置如图 8-8 所示，四口烧瓶中装好搅拌器、回流冷凝管、滴液漏斗和温度计并固定在恒温水浴里。首先加入(4.00±0.01)g 聚乙烯醇和 70 mL 蒸馏水，开动搅拌，加热水浴，使温度升至 90℃，将聚乙烯醇完全溶解。

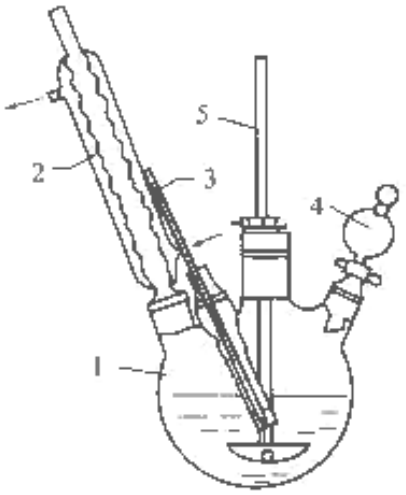


图 8-8 乳液聚合装置

1—四口烧瓶；2—球形冷凝管；3—温度计；4—漏斗；5—搅拌杆

(2)降温至 68～70℃，依次加入(1.50±0.01)g OP-10，(10.00±0.01)g 醋酸乙烯酯搅拌 20 min，然后准确称取(0.30±0.01)g 过硫酸钾，用 10 mL 蒸馏水溶解于 50 mL 烧杯中，并将一半的溶液倒入四口烧瓶中。

亚太浆纸论坛 www.maweah.com

(3)反应 30 min 后,用滴液漏斗加入(20.00±0.01)g 醋酸乙烯酯(控制滴加速度在 0.5g/min 左右),40 min 左右加完后将剩下的过硫酸钾水溶液倒入四口烧瓶中,再称取(10.00±0.01)g 醋酸乙烯酯置于滴液漏斗中进行滴加(滴加速度控制在 0.5g/min 左右),滴加时注意控制反应温度不变。

(4)单体滴加完后,保持温度继续反应到无回流时,逐步将反应温度升到 90～95℃,继续反应至无回流时撤去水浴。在反应过程中,要随时测定体系的 pH 值,保证 pH 值在 4～6。如果体系的 pH 值降低了,可以加入 10%的碳酸氢钠溶液进行调节。

(5)将反应混合物冷却至约 50℃,加入 10%的 $NaHCO_3$ 水溶液调节体系的 pH 值为 7～8,经充分搅拌后,冷却至室温,出料,观察乳液外观。

(6)固含量的测定。先将干燥洁净的蒸发皿在(105±2)℃烘箱内烘 30 min,取出放入干燥器中,冷却至室温后,称重,记为 m_0。称取(1.50～2.00)g 试样,使试样均匀流布于已称重的蒸发皿的底部,然后放于(120±2)℃的烘箱内烘一段时间后,取出放入干燥器中冷却至室温,称重,然后再放入烘箱内烘 30 min,取出放入干燥器中冷却至室温,称重,至前后两次称重的重量差不大于 0.01g 为止,记为 m_2。平行测定两个试样,按下列公式计算:

$$X=\frac{m_2-m_0}{m_1}\times 100$$

式中,X 为固体质量分数,%;m_2 为烘后蒸发皿和试样的质量,g;m_0 为蒸发皿的质量,g;m_1 为烘前试样质量,g。

8.3 二氧化硅

8.3.1 二氧化硅概述

白炭黑即非晶态二氧化硅,又名水合二氧化硅,分子式为

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

$SiO_2 \cdot nH_2O$，是一种白色、无毒、无定型微细粉状物，具有多孔性、高分散、质轻、化学稳定性好，耐高温、不燃烧和电绝缘性好等优异性能。相对密度为 2.319～2.653，熔点 1750℃。白炭黑微粒直径很小，在 10～1000 nm 范围内。根据生产工艺的不同，有沉淀 SiO_2、发烟 SiO_2、胶体 SiO_2 和硅胶。除了无孔的胶体 SiO_2，其余都是具有高比表面积、高孔隙的颜料。白炭黑的性质如表 8-9 示。

表 8-9 白炭黑的物理性质

比表面积 BET	150～250m^2/g
密度	(1.9～2.0)×$10^3 kg/m^3$
pH 值	5～7
热失重量(105℃)	6%～8%
挥发性(950℃)	4%～5%
吸油性状	200～240mL/100g
聚集性	中等
对溶剂的亲和性	亲水性
颜色	白色
透光性	大
折射性	1.45

白炭黑表面 Si—OH 基团具有很强的活性，易于与周围离子键合。白炭黑表面分布着一层均匀的硅氧烷和硅烷醇基(图 8-8)，这些基团具有很强的吸水性，硅烷醇基化学活性高，从而使白炭黑表面较容易被改性，应用范围包括塑料、橡胶、造纸、涂料、油墨等多个领域。在造纸工业中，白炭黑作为填料能提高纸张的白

亚太浆纸论坛 www.hlexyeah.com

度、使纸张质量轻化，适合高速印刷。添加白炭黑的纸张其耐磨、手感、不透明性和光泽等性能优于不加白炭黑的纸张。在造纸涂料中应用主要集中在彩色喷墨打印纸。

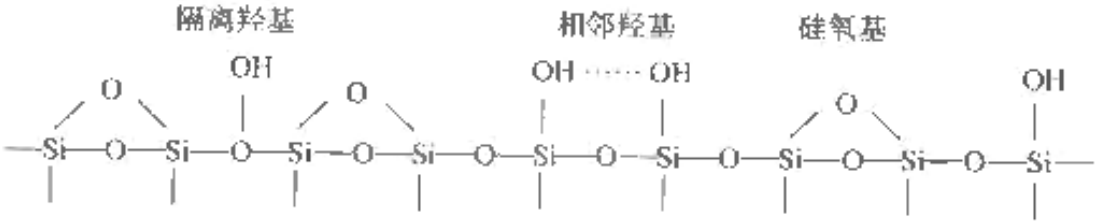


图 8-9 二氧化硅的结构

彩色喷墨打印纸(彩喷纸)是与喷墨打印机相配的家庭和办公用纸，由于喷墨打印用油墨含水量高，要求彩喷纸吸墨速度快、墨滴不扩散，并且要有一定的牢度、较高的图像保真度等基本特征，纸表面需进行加工，采用高吸水性涂料处理是必须的。二氧化硅和氧化铝颜料在涂层中形成含有大量微孔的网络，对墨滴起吸住并固着作用。因此颜料在彩喷纸涂层中起到非常重要的作用，其特性直接影响了彩喷纸的吸墨、光学性能。

颜料粒径小、比表面积大、吸油量高、多孔的特点决定了 SiO_2 成为彩喷纸涂料的首选颜料。当涂层内 SiO_2 微粒的含量在该颜料的临界体积浓度(CPVC)以下时，对涂层的吸墨能力而言，微粒间的空隙起的作用较小。但是当 SiO_2 微粒的浓度达到 CPVC 以上时，即可形成由很多微孔组成的网络，正是这种网络中的微孔对吸住墨水起关键作用。SiO_2 颜料的缺点是：价格高、分散难，不能配制高固含涂料，SiO_2 颜料比表面积大，需要较多的胶粘剂。

8.3.2 二氧化硅制备

二氧化硅生产工艺较多，下面介绍几种制备方法。

1. NaOH 溶液直接浸取膨润土生产白炭黑

将 27g 膨润土与 14g 氢氧化钠混合，在三口烧瓶中加热搅拌

亚太浆纸网 www.maxyean.com

制备得产品。碱性条件下，二氧化硅粒子表面吸附的羟基与 Na^+ 形成的扩散云构成了稳定的溶胶，所以水玻璃（硅溶胶）是非常稳定的。同样条件下，增加碱量，二氧化硅的浸出率明显增加。

2. 膨润土与碳酸钠的高温煅烧生产白炭黑

称取膨润土与碳酸钠质量比为 10∶14 的混合物 5 份，分别在 700℃、800℃、850℃煅烧，冷却到室温，取 2g 煅烧物加水 50 mL，充分溶解，收集滤液，得产品。二氧化硅的浸出率随温度升高而增大，850℃时二氧化硅的浸出率在 2 h 以上受温度影响较小。

3. 气相法生产白炭黑的生产工艺

该法工艺原理是采用四氯化硅在氢氧焰中水解，产生的二氧化硅分子凝集成颗粒。这些颗粒互相碰撞，熔结成一体，形成三维、有分支的链状聚集体。一旦这些聚集体温度低于二氧化硅熔点，则进一步碰撞，引起链的机械缠绕，生成附聚物。由于气相法物质浓度小，生成的粒子凝聚少，一次粒子为 7 ～ 20nm。以四氯化硅为原料的气相法生产工艺为例：将四氯化硅气体于 1800℃下在氢气、氧气火焰中水解，制得烟雾状、颗粒微细、表面光滑的二氧化硅粉体，使其凝结成絮状，分离脱酸即可得到产品。气相法生产的白炭黑是高纯度小粒径的高品质产品，其产品中二氧化硅的含量>99.8%，比表面积>300 cm^2/g，一般用于精细填料。但原料价格高、反应流程长、生产过程能耗大、产品价格高。

4. 沉淀法生产白炭黑的工艺

传统沉淀法制备白炭黑的方法是硅酸钠酸化法，是以水玻璃为原料，通过与酸反应沉淀、过滤、洗涤、干燥得到沉淀白炭黑，即由水玻璃酸化获得疏松、细分散、以絮状结构沉淀出来的 SiO_2 粉体。在沉淀工艺过程中，pH＝5 ～ 7 的情况下，硅酸钠溶液容易生成硅凝胶，而 pH 大于 10.5 时，又会解聚成硅酸根离子。从硅酸钠溶液中沉淀出二氧化硅的 pH 值应该控制在 8 ～ 9 范围内，这样沉淀出的二氧化硅呈粉状的球形颗粒。

亚太浆纸网 www.maxyan.com

酸性溶液中阴离子浓度低，扩散双电层弱，酸性溶胶不稳定，一般稳定时间在 10 h 左右，加入少量稳定剂 NaCl，酸性硅溶胶的稳定时间可维持 36 h 以上；pH 值影响硅溶胶的稳定性，pH 值大则稳定性下降，二氧化硅浓度上升，稳定性降低。酸沉淀法制备白炭黑，生产工艺简单、产品成本低，但产品粒径大、活性低。产品中二氧化硅的含量约 90%，比表面积<200cm²/g，被广泛应用于塑料、橡胶、造纸、染料、油墨和油漆等十几个领域。

5. 醇水溶液法制备白炭黑的生产工艺

它是利用磷肥厂副产物四氟化硅生产纳米白炭黑，这种方法制备的白炭黑的某些性能指标已经接近气相法白碳黑。此方法的制备工艺是将四氟化硅气体通入不同浓度的乙醇与水的混合溶液中，陈化 4～5 h，过滤，洗涤至滤液 pH 值在 6～7 之间，将滤饼置于烘箱中，在 150℃烘干 24 h，得到产品。

6. 超重力沉淀法制备白炭黑的生产工艺

二氧化碳气体和压缩空气经计量后进入超重力反应器，与事先配制好絮凝剂、分散剂的硅酸钠水溶液反应。硅酸钠水溶液由泵驱动在反应器填料中循环，热水由循环泵驱动在恒温水浴和反应器夹套间循环，保持反应温度在预定范围内。反应过程中定时取样分析 pH 值。当 pH 值不再随时间变化时，保温陈化。陈化后，抽滤、洗涤料浆产物，于 100～105℃下恒温干燥，研磨、过筛，制得白炭黑粉体样品。超重力反应器的优点使该反应过程有不同于常规碳化法的特征：①在超重力反应器中，反应料液以液滴、液丝及液膜的形式高速通过填料层，其表面更新很快，和逆流经过的气体发生很好的气液接触，二氧化碳吸收充分；②高速旋转填料的切削和撞击，填料层中存在大量的小液滴甚至细雾，在适当反应温度下，液滴的汽化非常剧烈，很大程度上促进了硅酸的脱水，由于液滴微细，所以能得到超细白炭黑颗粒。

7. 反相胶束微乳液法

亚太浆纸论坛 www.paxyeah.com

该法是液相法制备白炭黑的一种，微乳液通常由表面活性剂、助表面活性剂、油、水组成，首先形成乳液，剂量小的溶剂被包裹在剂量大的溶剂中形成微泡，微泡表面由表面活性剂组成，尺寸大小为 5～100 nm。从微泡中生成固相，可以使成核生长，凝结和团聚等过程局限在一个微小的球形液滴内，从而形成球形颗粒，避免了颗粒之间进一步团聚。此法制备的纳米粒子粒径小、分散性好；实验装置简单、易操作。反应物为醇盐。当醇盐透过胶团界面膜进入水核中时，醇盐发生分解生成金属氧化物或复合氧化物，SiO_2、Al_2O_3、TiO_2 等均可用此种方法制得。

8.4 氧化铝

氧化铝为纯白色有光泽粉末，颗粒具有微孔结构，是一种很好的涂料用颜料，在高级陶瓷、高档涂料、激光材料、过滤介质、催化剂、人造宝石等领域都有应用。在彩喷纸涂料中可代替纳米二氧化硅，效果更好。

制备方法中液相法应用较多，而固相法和气相法制备相对较少。液相法中包括沉淀法、溶胶－凝胶法、溶剂干燥法和微乳液法。

8.4.1 沉淀法

沉淀法是在溶液中加入适当的沉淀剂得到沉淀，再经过滤、洗涤、干燥和煅烧等工艺，得到纳米粉末。根据沉淀方式不同可分为直接沉淀法、共沉淀法和均匀沉淀法等。直接沉淀法是直接用沉淀操作从溶液中制备氧化物纳米微粒的方法。共沉淀法是在多种金属离子的混合盐溶液中加入沉淀剂，使各组分混合沉淀出来，常用于制备多组分物或掺杂。均匀沉淀法是在溶液中加入某种物质，使之通过溶液中的化学反应，缓慢生成沉淀剂，通过控制沉淀剂的生成速度来避免浓度不均匀现象，从而控制粒子的生长速度。

亚太浆纸网 www.chinapaper.com

为得到粒度分布均匀的粉体，应该使成核过程与生长过程分离，同时抑制粒子的团聚。为解决沉淀法制备过程中的团聚问题，常采用溶剂蒸发法的冷冻干燥、超临界干燥、共沸干燥等技术手段。沉淀法操作简单，工艺流程短，成本低。如在一定 pH 值下，$Al_2(SO_4)_3$或 $AlCl_3$ 溶液都可沉淀出氢氧化铝 $Al(OH)_3 \cdot nH_2O$。通过中和沉淀得到的 $Al(OH)_3 \cdot nH_2O$ 经过煅烧便可获得 Al_2O_3 粉末。以 $Al(NH_4)(CO_3)_2$ 和 $(NH_4)_2CO_3$ 为原料，利用直接沉淀法制得粒径为 90nm 纯度为 99.98%的无定形氧化铝球形粉末。采用均匀沉淀法，以硝酸铝和脲为原料制得氢氧化铝凝胶，再用低表面张力的乙醇为脱水剂，得到 40nm 以下的 $\gamma-Al_2O_3$ 粒子，防团聚效果较好。

8.4.2 溶胶-凝胶法

将金属醇盐溶解于有机溶剂中，并使醇盐水解，聚合形成溶胶，溶胶陈化转变为凝胶，经过高温煅烧制得氧化铝纳米粉末。也可在真空状态下低温干燥，得到疏松的干凝胶，再进行高温煅烧处理。该法制备的氧化物粉末粒度小，且粒度分布窄，可以通过控制其水解产物的缩聚过程来达到控制聚合产物颗粒大小。但由于金属醇盐来源有限，目前也有研究采用无机盐（如铝酸钠溶液）为原料，进行中和沉淀制备溶胶。

近年来也有较多采用络合物-凝胶法，即用铝的无机盐和有机络合剂制备出金属络合物溶胶，再陈化得凝胶，碾碎、煅烧得稳定氧化铝细粉。

溶胶-相转移法是往铝盐溶液中加入碱性溶液，加热氢氧化铝沉淀并且使之溶胶化，在水溶胶中加入阴离子表面活性剂，抑制核的生长和凝聚，加入有机溶剂，使粒子转入到有机相中，最后加热且减压除去溶剂，将残留物质干燥煅烧得到氧化铝纳米粒子。将硫酸铝铵溶液加入到碳酸氢铵溶液中生成溶胶，再加表面活性剂 Span

亚太浆纸化 www.mcweb.com

(山梨糖醇脂类)和有机溶剂二甲苯,可制得粒径为 20～30nm 的 $\alpha-Al_2O_3$ 粒子。

或用 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 制得水合氧化铝溶胶,加入阴离子表面活性剂 DBS 和有机溶剂二甲苯,制得平均粒径为 5nm 的 $\gamma-Al_2O_3$ 和 128nm 的 $\alpha-Al_2O_3$ 粒子。该方法的关键是利用表面活性剂将水溶液中的胶粒转移到油相中,然后油水分离,达到较快速简易地将胶体粒子和水分离的目的。

8.4.3 微乳液法

W/O 型微乳液中的水核中可以看作微型反应器。用微乳液法制备纳米粒子时,粒子形成一般有二种情况。将 2 个分别增溶有反应物 A、B 的微乳液混合,此时由于胶团颗粒间的碰撞,发生了水核内物质的相互交换或物质传递,引起核内的化学反应。一种反应物在增溶的水核内,另一种以水溶液形式与前者混合。一种反应物在增溶的水核内,另一种为气体(如 O_2,NH_3,CO_2),将气体通入液相中,充分混合使两者发生反应而制备纳米颗粒。用硝酸铝、二甲苯等组成微乳液体系,制得 40～50nm 的氧化铝粒子。用氢氧化铝和氢氧化钠反应生成偏铝酸钠溶液,再用硝酸中和成氢氧化铝凝胶,搅拌并超声成透明溶胶,再以正己醇和 TritonX-100、$Al(OH)_3$ 溶胶、环己烷组成均匀透明的微乳液体系,可制得粒径为 9nm 的 $\gamma-Al_2O_3$。该方法得到的粒子粒径小、分布均匀、稳定性高、重复性好。但由于所制得粒子过细,固液分离较难进行,抽滤和离心分离效果不好。

8.5 涂料助剂

涂料助剂主要包括分散剂、消泡剂、增稠剂、保水剂、润滑剂及增白剂几类。

亚太浆纸论坛 www.maxyeah.com

8.5.1 分散剂

加工纸涂料是由颜料、胶粘剂和少量助剂组成的混合体系，颜料必须先通过分散形成稳定分散液后才能与其他组分进行混合。颜料分散是把颜料聚集体（由颜料微粒吸附而成）打散成单独的颜料微粒，润湿颜料的所有表面，并使颜料微粒之间维持分离状态，图8-10是颜料分散示意图。分散颜料聚集体需要外力作用，如球磨、小型介质磨和高速分散机，把颜料微粒分开，以及把吸附在颜料表面的气体和液体分离，产生新的颜料表面。颜料润湿是通过分散剂和溶剂粘附在暴露出来的颜料表面来实现的。分散剂是使颜料微粒之间维持分离状态而加入的物质，通常分散剂为树脂时微粒距离是～10 nm，分散剂是表面活性剂时距离是～5 nm。当颜料微粒间的距离小于最小安全距离时，内聚力将会使微粒聚集，最终絮凝。絮凝会导致颜料的性能出现显著的变化如光泽和黏度的变化。

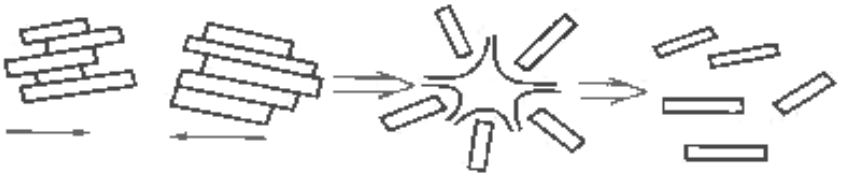
分散剂通过两种机理来维持颜料分散：静电屏蔽稳定作用和位阻作用。在静电屏蔽稳定作用下，每个颜料微粒都包围着一个双层的离子电荷。例如，一个颜料先吸附了阴离子[－]，随后会被一个阳离子[＋]层包围。当两个颜料微粒彼此接近时，库仑排斥力占优势，从而改变它们的运行轨道避免更接近。静电屏蔽稳定作用需要极性的溶剂，如水。水电离为 H_3O^+ 和 OH^-，这样可以替代共轭离子，允许阳离子[＋]/阴离子[－]离解，见图8-11。在位阻作用下，大量的分散剂链作为屏障阻止颜料微粒间紧密接触。当链互相混合时，渗透压增加，驱使溶剂进入链之间，见图8-12。位阻作用机理可以在极性（如水）和非极性（如石油醚）溶剂中发挥作用。

亚太浆纸论坛www.maxyan.com

1. 机械破碎



2. 粒子胶体化



3. 剪切力破碎

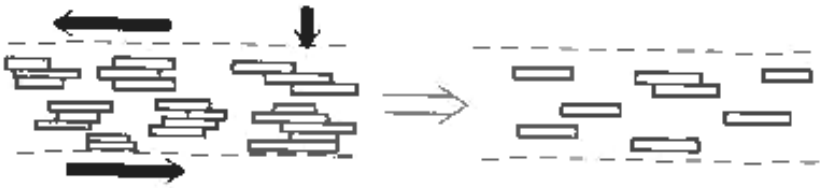


图 8-10 颜料分散过程示意图

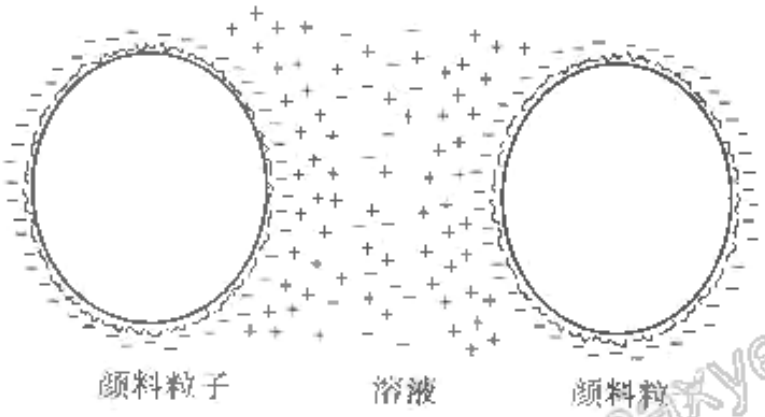


图 8-11 分散剂分散颜料的静电屏蔽机理

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

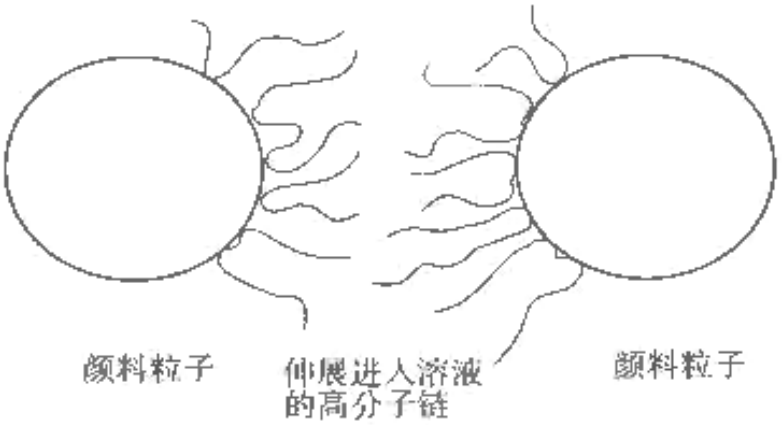


图 8-12 分散剂分散颜料的位阻机理

常用的颜料分散剂有无机型和有机型两类，无机型分散剂如六偏磷酸钠、焦磷酸钠，有机分散剂如聚丙烯酸钠，随着涂料固含量的进一步提高，聚丙烯酸钠应用更为广泛。

聚丙烯酸钠由丙烯酸单体聚合而成，不同的引发剂及用量，不同的聚合条件(时间、温度、pH 等)、单体浓度、还有链转移剂种类及用量等诸多因素都影响最后产品的分子量，所得聚丙烯酸钠产品性能也不同，用途也相应变化。相对分子质量在 1000～5000 的低相对分子质量聚丙烯酸钠主要起分散作用，特别是相对分子质量在 2000～3000 的聚丙烯酸钠在造纸工业中能降低高浓涂料的黏度，使之有良好的流变性。其作用原理为：分子亲水性很强，电离度很大，保护膜与水中的钠离子吸引力很小，使得颗粒完全被负电荷包围，阻碍了颗粒间聚沉，体系的流动性提高。

造纸上使用的低相对分子质量聚丙烯酸钠的工艺一般采用溶液聚合法，通过控制引发剂用量和链转移剂，合成相对分子质量较低的聚丙烯酸。在制成的聚丙烯酸水溶液中，加入浓氢氧化钠溶液获得聚丙烯酸钠盐。常用的引发剂为过硫酸铵/钠/钾、硫代硫酸钠/钾，或复合引发剂硫代硫酸钠和过硫酸铵，常用的链转移剂为异丙醇。由于异丙醇作为链转移剂时必须进行蒸发，增加制备

亚太浆纸论坛 www.maweb.com

流程，生产成本高。研究表明，链转移剂为次磷酸钠，也可制得聚丙烯酸钠。

以下是一种制备低分子量聚丙烯酸钠分散剂的方法。

称取次磷酸钠 4 份，过硫酸铵 3 份，丙烯酸单体 100 份，蒸馏水 90 份。用蒸馏水分别将次磷酸钠和过硫酸铵配制成质量分数为 40%的次磷酸钠溶液和质量分数为 30%的过硫酸铵溶液。将 1/5 过硫酸铵溶液和 20 份丙烯酸单体，同时滴加于次磷酸钠溶液中，之后再加入剩余的蒸馏水。加热至 65℃，调整为保温状态，之后，继续将剩余的过硫酸铵溶液与丙烯酸单体分别滴加到上述反应溶液中，1h 内滴完。滴完后，于 65℃保温 3h。接着，冷却至室温，用质量分数为 40%的 NaOH 中和，使溶液 pH 值达 7。此时产物为略带黄色的透明溶液，产品水溶性好，分散效果佳。实验装置可用图 8－8 所示的装置。

8.5.2 消泡剂

在制浆造纸工业中，泡沫处理是生产中的棘手问题。从蒸球出料后的制浆单元操作一直到涂布工序，均有不同程度的泡沫存在，严重地影响着正常生产以及纸张质量，但传统的矿物油、磺化植物油、醇类等消泡剂品种表面活性差，消泡效率低，适用面窄，无法满足用户的要求。目前国内外造纸业主要使用脂肪酸酰胺、聚醚、有机硅三类通用性强、效率高、配伍性好、市场潜力大的广谱型消泡剂。有机硅消泡剂作为一种新型的助剂在造纸行业中已经引起普遍重视。

关于消泡剂的作用机理，普遍认为是低表面张力的消泡剂进入了双分子定向气泡膜的局部，破坏了定向气泡膜的力学平衡，而导致破泡或抑制发泡。适用作消泡剂的有机化合物较多，有硅油、聚醚、醇、脂肪酸、磷酸盐及金属皂等。从结构上看，非硅系消泡剂都是分子一端或两端带有极性基团的有机化合物或聚合物，它们

亚太浆纸论坛 www.maxyeah.com

与起泡剂相似，因而使用不当便会有起泡剂的作用，其铺展系数较大，破泡作用很强，而抑泡作用较差。

1. 有机硅

有机硅聚合物的基本结构单元（即主链）是由—Si—O—键构成的，侧链则通过硅原子与其他各种有机基团相连。因此，在有机硅聚合物的结构中既含有“有机基团”，又含有“无机结构”，这种特殊的组成和分子结构使它集有机物的特性与无机物的功能于一身，具有耐高低温、耐气候老化、电气绝缘、耐臭氧、憎水、难燃、无毒无腐蚀和生理惰性等许多优异性能，有的品种还具有耐油、耐溶剂、耐辐射的性能。与其他类型的聚合物相比，有机硅聚合物的最突出性能是优良的耐温特性、介电性、耐候性、生理惰性和低表面张力。有机硅消泡剂按物理性状主要分四大类，即硅油型、硅油溶液型、硅油混合物型和硅油乳液型。造纸工业中应用的硅油消泡剂可以是硅油型的，亦可以为硅油乳液型的，目前主要是以硅油乳液型为主。将硅油乳化后，表面张力迅速降低，故易于吸附于泡沫液体表面，在液面上铺展，所形成表面膜的黏度小、强度较低，所以能造成泡沫上局部表面张力不平衡，使液膜减薄、破裂，从而达到消泡的目的，同时也有抑泡的作用；另外，乳液型消泡剂对水的亲和力较大，适应的 pH 值范围较宽，对施胶无不良影响，不会在纸面产生污点。且使用很少量即能达到很强的破泡和抑泡作用，故成为一种重要的消泡剂成分。硅油型消泡剂一般具有较高的消泡效能，其使用时的关键在于硅油的乳化。如乳化不完全，使用时会破乳，影响其使用效果。常用的有机硅消泡剂都是以硅油作为基础组分，配以适宜的溶剂、乳化剂或无机填料配制成的。

【制备例一】 以一定量的硅膏、乳化剂（非离子表面活性剂）和助剂等，在温度为 50～160℃下进行复合乳化，制得复合有机硅乳液。根据亲水亲油平衡值（HLB）选择非离子表面活性剂作为复合乳化剂，在水相中与有机硅进行复配：在有机硅含量为 20%～

亚太浆纸论坛 www.paperchina.com

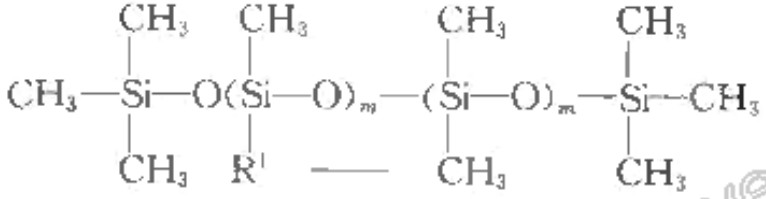
25%，复合乳化剂（乳化剂要兼顾到有机硅的活性和乳液的稳定性）的含量以3%～5%，配制温度为60～80℃时效果较好。复配有机硅乳液消泡剂，具有较好的消泡效果和稳定性，无毒无污染，成本相对较低，扩大了其应用范围，具有一定的开发前景。

【制备例二】 使用非司盘－吐温乳化体系，采用普通搅拌设备乳化硅油，制出高效有机硅消泡剂Bx－3。具体过程是，使用高HLB值和低HLB值非离子表面活性剂复配的乳化剂，助乳化剂（高级醇）用量为0.6%，采用乳化剂加入到硅膏中溶解、混匀后缓慢加入热水的工艺和普通搅拌设备生产的Bx－3乳液型有机硅消泡剂不仅稳定性好，且消泡效果好。

2. 聚醚

聚醚改性有机硅是在硅氧烷分子中引入聚醚链段制得的聚醚－硅氧烷共聚物（简称硅醚共聚物）。聚醚改性有机硅消泡剂是将两者的优点有机结合起来的一种新型高效消泡剂，它是选择具有较强抑泡能力的聚醚和疏水性强、破泡迅速的二甲基硅油为主要成分和能使硅油与聚醚有机结合的乳化剂、稳定剂等成分组成的消泡剂。它具有表面张力低，消泡迅速、抑泡时间长、成本低、用量少、应用面广等特点，对有机硅进行聚醚改性，使之具有两类消泡剂的优点而成为一种性能优良、有广泛应用前景的消泡剂。

聚醚改性有机硅聚合物的典型结构：



其中，$R^1 = -R(OCH_2CH_2)_m(OCH_2CHCH_3)_nH$

有机硅消泡剂作为一种新型的消泡剂，具有优良的综合性能，可以应用于造纸工业的每个工序，不但消泡效率高，而且抑泡效果也较好，但成本偏高。因而，有机硅可以与脂肪酸酰胺、聚醚等其

亚太浆纸论坛 www.maxyeah.com

他具有较好消泡抑泡活性的表面活性剂复配制成复合消泡剂，这样既可以提高有机硅消泡剂的抑泡能力，又能降低产品的成本。

8.5.3 保水增稠剂

用于造纸涂料的保水增稠剂实际上是水性增稠剂，在涂料中添加后不同程度地增加涂料黏度，保水剂可减少水向涂布原纸的迁移，对涂布量控制、涂布纸光学性能有重要作用。一般增稠剂同时用作保水剂，主要有纤维素增稠剂和多糖。纤维素增稠剂是一种最重要的水性涂料增稠和流变助剂。最有名的纤维素增稠剂有羟乙基纤维素(HEC)、羟丙基甲基纤维素(HPMC)、羧甲基纤维素(CMC)、乙基羟乙基纤维素(EHEC)。纤维素分子是一种高分子链，包括多个脱水葡萄糖单元，通过分子间和分子内氢键的形成，以及水合作用和分子链的链缠结，增加黏度。纤维素增稠剂增稠水相，不受颜料和助剂的影响。这种分子链较长、有分支，部分呈卷曲状。在其余情况下，分子链处于理想的无序状态(高黏度)。随着剪切速率的增加，分子与流动方向平行，这使一个分子到另一个分子之间的滑动更为容易，形成低黏度。因而，这种纤维素增稠剂表现出假塑性和结构黏度。

多糖类增稠剂包括黄原酸增稠剂和瓜尔胶增稠剂，都是高相对分子质量的天然产品。这些产品的使用会带来高结构黏度，比纤维素增稠剂还高。在实践中，这些增稠剂在涂料工业中应用相对较少。

8.5.4 润滑剂

润滑剂也是一种常用的造纸涂料用助剂，用来减轻设备的磨损、延长刮刀寿命，同时提高成纸表面光泽。常用的润滑剂有硬脂酸钙、石蜡、微晶蜡等。

亚太浆纸论坛www.paxyeah.com

8.5.5 增白剂

用来增加成纸白度的有机化学物质就是增白剂，也是荧光增白剂，它吸收紫外光，发射紫色或蓝色区域的荧光，与原有的黄光辐射互为补色成为白光，提高了产品在日光下的白度。按化学结构可分为5类：①二苯乙烯型，用于棉纤维及某些合成纤维、造纸、制皂等工业，具有蓝色荧光；②香豆素型，具有香豆酮基本结构，用于赛璐珞、聚氯乙烯塑料等，具有较强的蓝色荧光；③吡唑啉型，用于羊毛、聚酰胺、腈纶等纤维，具有绿色荧色；④苯并氧氮型，用于腈纶等纤维及聚氯乙烯、聚苯乙烯等塑料，具有红色荧光；⑤苯二甲酰亚胺型，用于涤纶、腈纶、锦纶等纤维，具有蓝色荧光。按增白剂的溶水性分为两类：一类是水溶性的增白剂；另一类为水不溶性增白剂。前类可用于纸张、涂料、洗衣粉、棉织物的增白剂。后一类可用于化纤，塑料等增白。在增白剂中，二苯乙烯衍生物产量最大，例如4,4′—双(4,6—二苯胺基三嗪基—2—胺基)二苯乙烯—2,2′—二磺酸钠盐是一种用途较广泛的增白剂，商品名为增白剂TA，还有二苯乙烯三嗪型增白剂VBL，这类增白剂已大量用于造纸、纺织品工业中。

8.6 特种纸化学品

特种纸化学品包括纸张阻燃剂、发光剂、显色剂、隔离剂几种。

8.6.1 纸张阻燃剂

纸张阻燃剂是加入纸中，使纸张具有抑制火焰蔓延性能的物质。阻燃剂的作用原理是通过吸热效应、隔离效应、稀释效应、抑制效应实现的。当物体起燃后阻燃剂的作用反映在几个方面：首先它使周围环境降温，随着温度的降低有助于燃烧逐步终止。作

亚太浆纸网 www.paperyeah.com

用之二是分解并释放出 N_2、CO_2 等不可燃气体，阻断燃烧物与氧的接触，并起到稀释氧的作用。作用之三是生成能抑制燃烧的物质，例如含卤阻燃剂具有此种功能，在燃烧中生成卤系游离基，可捕捉可燃基团。含磷类阻燃剂也具备此种功能，燃烧中生成偏磷酸，在空气和可燃物之间形成一道隔离屏障。

1. 阻燃剂的种类

(1)无机物类：无机物类分成金属氧化物、金属氢氧化物和无机盐3类，主要是碱金属盐、氨盐、钼化物、水合氧化铝以及瓷土、滑石粉等硅酸盐类，都有较好的阻燃效果。氢氧化铝、瓷土和滑石粉价格便宜，具有消烟、阻燃、低毒、燃烧时无二次污染等特点，而且可以作填料，以及作为阻燃剂生产出的纸阻燃性能好、白度高、适印性好，很有发展潜力。

无机阻燃剂不仅具有阻燃效果，还有抑制发烟和抑制氯化氢生成的作用，有的还是非常优良的填料(如氢氧化铝等)，因此得到了广泛的研究，其中氢氧化铝、氢氧化镁、红磷、三氧化锑等已经得到推广应用。无机阻燃剂的超细化、表面处理技术是该类阻燃剂今后的主要研究方向。

(2)卤系阻燃剂：卤系阻燃剂主要有有机卤化物、含卤氨类酸盐和含卤高分子等，且多用氯元素和溴元素做阻燃剂。其突出的优点是具有高阻燃效果，抗氧指数高，单用时可达到40以上，但缺点是遇燃后释放出浓烟和腐蚀性有毒物质，使人呼吸困难，有窒息感，甚至迷失方向，贻误逃生。此类阻燃剂的作用机理主要是利用隔离效应和抑制效应。另外阻燃剂在受热时产生密度比空气大且不易燃的卤化氢气体，覆盖到纸及纸制品的表面，形成了一层保护膜，从而使燃烧减慢或熄灭。

卤系阻燃剂是目前用量最大的一类阻燃剂。尽管该类阻燃剂在热分解时会产生有剧毒的物质，但由于目前缺乏经济、性能优良的合适替代品，所以将会继续使用，且用量将会有所增加，但产品

亚太浆纸网 www.maxpaper.com

结构将会进行较大调整。热稳定性好、性能独特、毒性低、挥发性低、能改善纸张机械性能的阻燃剂是将来该类阻燃剂的研究和发展方向。

(3)磷系阻燃剂:磷系阻燃剂主要有磷酸氢盐、磷酸铵盐、聚磷酸氨和磷酸酯衍生物等。最初应用的是磷酸氢盐,现在应用的主要为有机化合物,如聚磷酸铵、磷酸酯衍生物。含磷化合物的阻燃机理也主要利用了隔离效应:磷化物受热分解所产生的酸,如磷酸、偏磷酸等,在较高温度和纤维作用下,碳化生成焦碳层附着在纸及纸制品表面,隔绝了和空气的作用,同时又防止和减少了甲烷、一氧化碳等气体的生成和逸出,起到了阻燃的作用。在此类阻燃剂中,一般的使用方法是氮一磷组合使用,因为氮的协同增效作用,使得磷系阻燃剂的效果好、热稳定性高、无烟、低毒、具有自熄性。从广义上讲,氮一磷系阻燃剂主要有3种:①聚磷酰胺类化合物;②磷酸三聚氰胺盐;③磷氰聚合物。其中磷酸三聚氰胺在纸张中的阻燃效果良好。磷酸酯类阻燃剂也是纸张阻燃剂中比较常用的,典型例子是磷酸三甲苯酯。它在燃烧中能在燃烧物表面生成一层硬而透明的不挥发保护膜层,起到隔氧作用。缺点也是易产生浓烟,而且价格相对昂贵。

磷系阻燃剂具有良好的阻燃性能,在全球阻燃剂非卤化动向的驱使下,国内外对此进行了大量的研究和推广应用。目前使用的磷系阻燃剂大多数是液体,挥发性高、耐热性差是小分子磷系阻燃剂的主要缺点,为了克服这些缺点,今后将重点发展大分子量的化合物和共聚物。

(4)硼化物阻燃剂:最初使用的此类阻燃剂为硼酸锌,现在除硼酸锌之外,还有偏硼酸钡、硼酸、硼酸铵等。此类阻燃剂的作用机理主要利用了隔离效应:硼化物在受热分解生成固熔物硼酸酐附着在材料表面,隔绝了与空气的接触,另外,反应放出的水分也在一定程度上增强了阻燃效果。此类阻燃剂为添加型阻燃剂,可

亚太浆纸论坛 www.paperchina.com

作为氧化锑的廉价代用品，与含卤阻燃剂并用产生协同效应。

(5)氮系阻燃剂：氮系阻燃剂主要指三聚氰胺及其衍生物，另外还有三聚氰胺的氰脲酸盐(MC)、磷酸盐、硼酸盐、胍盐双氰胺盐等。它们有的可以单独使用，有的是膨胀型阻燃剂的主要成分。这类阻燃剂无卤、低毒、不腐蚀，对热和紫外线稳定，阻燃效率高，预计今后将更多地为人们所重视。目前在造纸工业中应用较广的为三聚氰胺及其衍生物、双氰胺、磷酸脒基脲、氨基磺酸胍，它们或单独使用或与其他阻燃剂配合使用，对纤维和纸的阻燃效果均较好。

氮系阻燃剂无卤、低毒、无腐蚀、对热和紫外线稳定、阻燃效率高且价廉，具有很好的发展前途，是将来主要发展阻燃剂之一。

在实际应用中，为了赋予纸张良好的阻燃效果，加入纸张中的阻燃剂往往是几种阻燃元素的阻燃剂复合或复配而成的，如磷—卤体系、锑—卤体系、磷—氮体系等。这些复合或复配的阻燃剂，可发挥协同作用，比单一元素阻燃剂效果优异得多。

2. 阻燃纸的生产方法

在阻燃纸实际生产中主要有以下几种方法。

(1)浆内添加法。浆内添加法就是在打浆时或供浆系统内往浆内添加阻燃剂而得到阻燃纸的方法，适用于浆模压制品、抗电压纸板、绝缘板和硬纸板等的生产。这种方法只能用水不溶性细粉末的阻燃剂，如三氧化锑、不溶性氧化物、氢氧化铝、氢氧化镁、聚氯乙烯等高分子聚合物等，而不能用水溶性的或液体的阻燃剂。此法通常需加入0.1%～0.5%的助留剂，确保阻燃剂的留着量。为加强阻燃效果，浆内添加法所用的阻燃剂一般采用多种阻燃剂复配。浆内添加法可以制得耐水性的阻燃纸。关于该法用阻燃剂的选择得到了广泛的研究，如三氧化锑与氯化石蜡复配、多磷酸铵与多乙烯亚胺复配都获得了应用。但由于锑受到价格高和环保问题的影响，多磷酸铵在水中有一定的溶解性而使白水中含磷，所以人们一直在寻找这些物质的取代物，如用锆、锌等取代锑，用多磷

亚太浆纸论坛 www.paper.com

酰胺取代多磷酸铵等。近几年来，氢氧化铝在阻燃纸中的应用中获得快速发展，利用氢氧化铝粉末定着在纤维素纤维为主体的纤维物质上，构成耐水性的阻燃纸。这种纸具有阻燃效果好、纸的白度高、质量稳定、适印性好、耐热、无害等优点。

(2)浸渍法。浸渍法就是在抄纸后，用阻燃剂的水溶液或水分散液进行纸的浸渍而制得阻燃纸的方法。浸渍法是机外处理，可使处理量变化范围广，具有处理时间短、操作容易的特点，非常适用于棉短绒纸、装饰用皱纹纸、特殊壁纸、无纺布、建筑用浸渍纸等的生产。磷酸胍和磺酸胍是浸渍法常用的阻燃剂，只要用水将这两种物质稀释就可使用。为了提高阻燃剂的渗透性能，有时在阻燃剂溶液中也加入少量的异丙醇、甲醇和表面活性剂等渗透剂。

(3)施胶压榨法。施胶压榨法就是利用施胶压榨的方法使阻燃剂附着在纸品的表面而制得阻燃纸的方法。该法不能得到百分之百的阻燃纸，但与其他方法相比，施胶压榨法具有如下优点：①浆内添加法需要长时间操作，而施胶压榨法可以缩短时间，可小批量生产，具有更好的经济性；②对于只需表面有阻燃性的纸品，施胶压榨法用最少量的阻燃剂就可以达到预期的效果，节约阻燃剂用量；③施胶压榨法是在机上进行，与机外处理的浸渍法相比，不需要特殊的加工费用。

(4)涂布法。涂布法就是将阻燃剂涂布于纸品表面而使纸品有阻燃性的方法，此法不能赋予纸内部阻燃性，但对表面要求耐延燃性相当有效，它可以作为隔氧屏障。适用于热压硬质纤维板、壁用纸板、瓦楞箱衬纸板、顶棚板等的表面处理。用涂布方法时，将阻燃剂与粘料配合，调节成一定浓度和黏度后进行涂布，粘料常用具有自熄性的偏氯乙烯或氯乙烯共聚物乳液，也可用其他树脂或粘合剂。

阻燃剂硼酸锌制备：在装有搅拌器的250mL三口烧瓶中，按比率加入硼砂和水(1∶45)，再加入计量的硼酸(硼砂∶硼酸=

亚太浆纸论坛 www.mgwen.com

1∶2)，搅拌升温至70℃后保持恒温，待药品全部溶解后加入硫酸锌，然后升温至90℃设定值，反应5 h后，趁热抽滤(母液循环利用)，用60℃的去离子水洗涤3～4次，直至洗液中无硫酸根离子(用0.1mol/L的氯化钡溶液检验)。滤饼送入烘箱105℃下干燥，充分研磨，120目过筛即得硼酸锌粉体；母液浓缩、冷却过滤出硼酸循环利用，硫酸钠为副产品。工艺流程见图8-13。

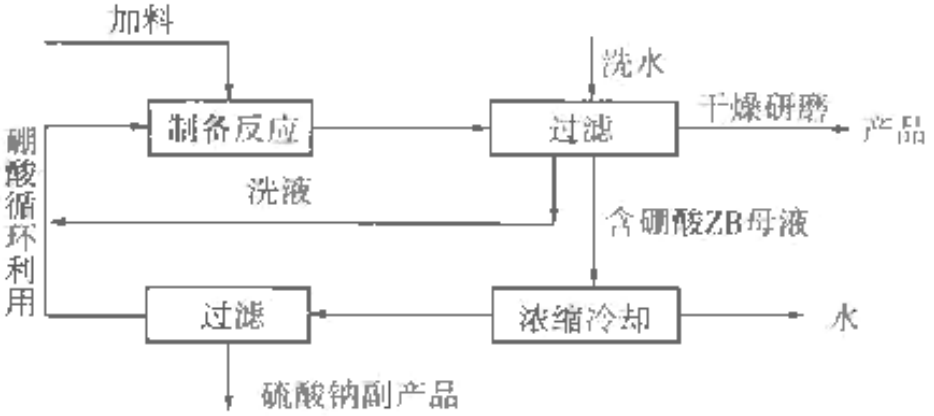


图8-13 硼酸锌制备流程

氢氧化镁制备：生产氢氧化镁阻燃剂的原料为苦卤($MgCl_2$)，生产工艺路线短，设备投资少，因此其生产成本相应较低，具有较强的市场竞争力。流程为：卤水→净化→石灰乳除杂→过滤→氨化(含氢氧化钠)→水热处理→水洗→表面处理→水洗过滤→干燥→粉碎→包装。

8.6.2 纸张发光剂

在光线照射下发光的纸张就是发光纸，一般用于防伪，是一种特种纸。这种纸中含有发光物质，发光原理是在紫外光照射下，物质外层激发态能级捕捉了足够多的电子，紫外光停止照射(激发)时，储存的电子逐渐释放出来，返回基态产生发光现象。用于发光的材料有两类，一是自发光材料，二是蓄光型发光材料。

亚太浆纸电子 www.chinapaper.com

自发光材料有碱土硫化物、硫化锌等，如 ZeS：Cu 黄绿色系列，CaS：Bi 蓝色系列，CaS：Eu 红色系列。这些材料颜色鲜艳，吸光快，但发光亮度低、时间短，化学稳定性也差，不能用于室外，在紫外光照射下会逐渐发黑，且产生放射性，污染环境，现在应用较少。

稀土离子发光材料是稀土离子受激发光，特点是发光亮度高，时间久，化学性质稳定，虽不耐水，但由于环保性及发光优势将得到更多应用。发光原理及新材料开发已成为研究的热点。

稀土离子具有丰富的发射光谱，三价镧系离子外层电子的多个轨道任意分布，可产生各种光谱，对未充满 f 电子壳层的原子或离子可观察到的谱线多达三万条，可发射紫外到红外各种波长的电磁辐射。具体的颜色如表 8－10 所示。

表 8－10 镧系三价离子的颜色表

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
无	无	苹果绿	紫红	粉红	黄	浅红	无	浅红	黄	浅黄	玫瑰红	浅绿	无	无

稀土离子对光的吸收是发生在内层 4f 电子在不同能级之间的跃迁，产生光谱谱线很窄，呈现的颜色鲜艳纯正。稀土离子螯合物稳定，发射光的波长不随配体的变化而变化，几种主要稀土离子螯合物的发光波长如表 8－11 所示。

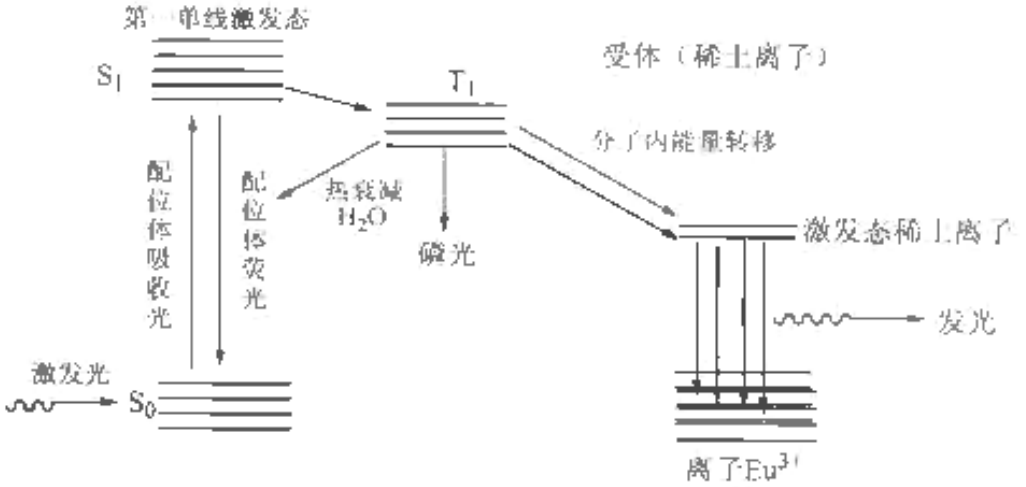
表 8－11 几种主要稀土离子螯合物的发光波长

稀土离子螯合物	激发光波长/nm	发射光波长/nm
Eu-(β-NTA)$_3$	340	613
Sm-(β-NTA)$_3$	340	600
Tb-(PTA)$_3$	295	490/543
Dy-(PTA)$_3$	295	573

注：β-NTA：β-萘酰三氟丙酮；PTA：三甲基乙酰三氟丙酮。

亚太浆纸论坛 www.paperasia.com

稀土离子自身荧光比较微弱，但是与发光的有机配体络合之后，通过分子间或分子内的能量传递，使稀土离子的荧光强度大大增强，其原理如图 8－14 所示。



S_0－配体基态；S_1－激发单线态；T_1－激发三线态

图 8－14 稀土离子与发光的有机配体络合发光原理图

如稀土铕配合物的荧光主要是受激发配体通过无辐射分子内能量传递，将受激能量传递给中心离子，中心离子发出特征荧光。具体过程是：首先配体吸收紫外光后进行 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁，电子由基态 S_0 跃迁到最低激发单重态 S_1；S_1 经系间窜越到激发三重态 T_1；通过键的振动耦合由最低激发三重态 T_1 向铕离子振动态能级进行能量转移，铕离子的基态电子受激发跃迁到激发态；当电子由激发态能级返回基态时，发射铕离子的特征荧光。因此，影响这个过程的因素有 3 点：配体的光吸收强度；配体→铕离子的能量传递效率和铕离子本身的发射效率。所以，对于铕离子来说可以通过选择合适的配体来提高发光强度。

发光纸的制备一般通过涂布的方式。将发光材料（硫化锌）、颜料、胶粘剂、按照一定的比例配成涂料。颜料为碳酸钙、瓷土等白色矿物质，与常规纸涂料的颜料相同，胶粘剂为胶乳、淀粉等。

亚太浆纸论坛 www.maxyen.com

具体配制如下：碳酸钙 5～8 份，淀粉 2～3 份，胶乳 5～8 份，水和助剂适量，发光颜料 20～30 份，混合均匀后，涂料湿膜厚度 0.1mm，100～120℃条件下干燥。当发光材料不耐水时，需进行包覆处理，或采用非水溶剂涂料，如胶粘剂为丙烯酸树脂、聚脂树脂、聚氨基甲酸乙酯树脂等，溶剂为有机溶剂。

8.6.3 纸张显色剂

具有直接打印和复写而显色的纸是无碳复写纸，又叫压敏记录纸，用来显色的物质为显色剂。它的显色机理是当无碳复写纸受到外力作用时，微胶囊中的色素和油溶液溢出，与显色剂接触后发生染色反应而显色。发生显色必须有两层/多层纸作用，上层纸称为上纸，下层为下纸，中层为中纸。上纸背面涂微胶囊(CB)，下纸正面涂显色剂(CF)、中纸中面为显色剂(CF)，背面为微胶囊(CB)。纸层结构如图 8-15 所示。

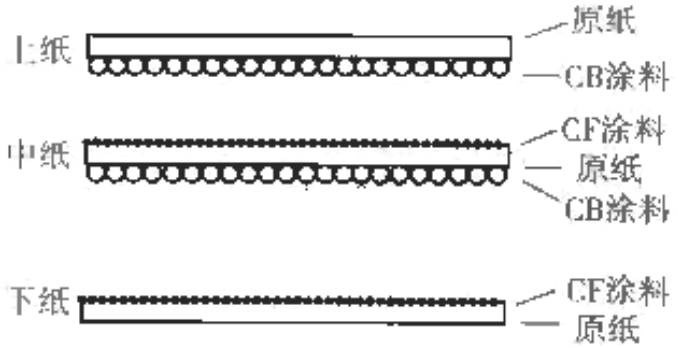


图 8-15

微胶囊涂料是由力敏色素、不挥发性油、乳化剂、保护胶体、液膜硬化剂等组成。涂料的制备，就是采用不同的方法制备微胶囊。微胶囊的关键成分是力敏色素，它是一种无色染料，常用的可以作力敏色素无色染料有：苯酞系、吩噻嗪系及荧烷系力敏色素。在苯酞系力敏色素中，最重要的是 CVL 和 MGL，CVL 是最早被开发用于蓝色的发色剂，至今仍是世界上用得最多的发色剂，它具有显

亚太浆纸论坛www.paperchina.com

色能力强、色调较鲜艳、显色速度较快等优点，今后仍是蓝发色的主要发色剂。在吩噻嗪系中，使用较多的是 BLMB，它耐光、耐水性强，但发色较慢，对显色剂有一定的选择性，因此一般不单独使用作力敏色素，而是作为第二发色剂与 CVL 配合使用，克服单独使用 CVL 时的缺点，以发挥更好的效果。CVL 与无机显色剂接触时需用第二发色剂，当采用有机显色剂时，由于发色机理不同，所以不需要 BLMB 作为第二发色剂来提高保存性，因此目前生产 BLMB 无色染料的厂家已很少。

力敏色素在室温下，大多数是固体状态的，需要把色素溶解成溶液才能使其进行转移而与显色剂接触。一般溶剂选择使用沸点高于 200℃的芳香族或脂肪族物质，如二异丙基萘、二苯甲烷及同系物、联苯及同系物或衍生物，如环已烷联苯及异丙基联苯等。

微胶囊的制备方法很多，但造纸常用的方法有复合凝聚法、界面缩聚法和原位聚合法，这些方法的微胶囊化程序不同，但其共同点是在亲水成分中乳化疏水成分，然后在介质中产生相分离，即控制体系的物理化学变化，使其在乳化油滴的表面形成囊而制成囊，然后对微囊进行后处理——熟化，从而得到所要求的微胶囊。复合凝聚法的囊壁材料通常为明胶。它问世之后，一度发展迅速，曾在无碳复写纸业中占主导地位。后来在 20 世纪 70 年代和 80 年代，界面聚合法和原位聚合法相继开发成功并不断改进，复合凝聚法的地位日渐衰退。这些方法中，原位聚合法是目前工业应用最广泛的一种方法。界面聚合法的壁材料一般为聚脲、聚酰胺等，典型的制备方法是在溶解有染料的胶囊油中再溶解多价异氰酸盐，将其在含有以 PVA 为乳化剂的水溶液中乳化，得到适当大小的油滴。在此乳化液中再加入多元胺水溶液，将其加热聚合后得到微胶囊。原位聚合法的囊壁材料通常为聚胺脂、脲醛树脂等。原位聚合法制备微胶囊的特点与界面聚合法相同，其制造步骤简单，能得到高浓度的胶囊分散液。同时，还具有可通过改变单体加

亚太浆纸论坛 www.paperchina.com

入量来控制胶囊膜厚的优点。最近，还出现一些新壁材来制备微胶囊，如胍类化合物与含有缩二脲基团的脂族多异氰酸地反应物，以及含有氨基的交联剂与异氰酸酯的反应产物等。

我国无碳复写纸厂多数是购买商品囊，固含量 40%～50%，大小为 3～8μm，由无色染料油、壁材和乳化剂组成。自制囊的厂家多数采用原位法，三聚氰胺/甲醛树脂为囊壳材料。目前国际上以囊壁的设计、粒径的分布、提高发色性能、降低成本为主要研究课题。

显色剂主要有：活性白土系列、酚醛树脂系列及芳香族羧酸金属盐系列等 3 种。

(1)活性白土系列：无碳复写纸初期采用膨润土、粘土、经过酸处理的酸性白土作为显色剂。活性白土有较高的吸附能力、显色快、价格便宜、加工容易、无毒、安全性好等特点，正是由于这些优点，使其从 1964 年最早被开发应用到现在，几十年来，一直占有一定的市场。但这种显色剂遇到湿气及空气中的氮氧化物、氧化硫、香烟气等，发色能力降低，容易褪色。针对其缺点，人们作了大量的改进，使其能更好地应用于生产中。

(2)酚醛树脂系列：由于活性白土的一些缺点，随后，一种代替活性白土的有机显色剂被研究开发，即酚醛树脂系列。酚醛树脂分为两大类，一类是美国人研制的锌改型的对烷基酚醛树脂，它是由对丁基苯酚或对丙烯基苯酚与甲醛在酸性催化剂的作用下，首先缩合为线型酚醛树脂，进一步与锌化合物反应而制得。其优点是耐老化，耐水性好，流动性好；缺点是长期保存容易变黄，发色速度较慢。另一类是由日本人研制的对芳烃基苯酚树脂，它是在酸性催化剂的作用下由对芳烃基苯酚与甲醛缩合而成的线型酚醛树脂，它也具有上述酚醛树脂的优点，但是纸页遇光和 NO_2 极易变黄。这是由于紫外线和 NO_2 气体可以将它们氧化为一种黄色的物质。可加入防氧化剂、紫外光吸收剂进行改善，或者添加酸盐等抑制变黄反应等。

亚太浆纸论坛 www.paperchina.com

(3)芳香族羧酸金属盐系列:芳香族羧酸的金属盐显色剂是由芳香族羧酸或芳香族羧酸的衍生物与金属化合物反应制得。其中介绍最多的而且实用的主要是3,5-二-甲苯酰水杨酸锌。水杨酸锌显色剂的优点是纸页长期保存不变黄,显色能力高,色调鲜艳。缺点是价格高,耐水性较酚醛树脂差,发色速度较活性白土慢。针对其缺点,有报道可进一步在上述水杨酸锌中添加对苯二甲酸、磷酸三苯酯或加入十二烷基硬脂酸酰胺等,可改善上述的一些缺点。由于天然资源的因素,美国和日本主要使用酚醛树脂,欧洲主要使用特殊处理的酸性白土,我国无碳复写纸生产厂基本上是采用活性白土和酚醛树脂混用的配方,目前我国还有采用膨润土制备无碳复写纸显色剂的活性膨润土,可获得较高品质的产品。

CF涂料固含量一般为质量分数25%~50%,颜料所占比例最大,约占涂料总量的70%;显色剂约占涂料总量的10%~15%;胶粘剂约占涂料总量的15%~20%。用于CF涂料的颜料主要有高岭土和碳酸钙。高岭土要求粒径2μm以下的达70%;碳酸钙为轻质碳酸钙,粒径0.1~1μm。碳酸钙可提高纸的不透明度、白度和油墨吸收性,但由于碳酸钙容易被干燥以及要用较多的胶粘剂(表面积大),因此在实际生产中很少单独使用,一般与高岭土混合使用,用量为高岭土的20%~70%。CF涂料的胶粘剂有PVA、丁苯胶乳、改性淀粉等。虽然PVC的黏结强度最大,是丁苯胶乳的1.15~2倍,淀粉的3~4倍,胶粘剂通常由3种胶粘剂(PVA、丁苯胶乳、改性淀粉)配合使用,使得胶粘剂系统既有高强度又含有开放的表面状态,最大限度地降低胶粘剂成膜性对显色效果的影响,CF涂料主要助剂有抑泡剂、润滑剂和分散剂等。

CB涂料的固含量一般为15%~30%。在CB涂料中,微胶囊一般占35%~65%,胶粘剂一般使用丁苯胶乳和改性淀粉。用量为10%~15%。CB涂料的固含量应尽可能高,节省能源、提高生产效率,减少胶粘剂迁移、减少胶粘剂的用量、提高产品质量。

亚太浆纸 www.miaoyean.com

参考文献

[1] 张燕平. 变性淀粉制造与应用. 北京：化学工业出版社，2001.

[2] 毕松林. 造纸化学品及其应用. 北京：中国纺织出版社，2006.

[3] 顾民，吕静兰，刘江丽. 造纸化学品. 北京：中国石化出版社，2004.

[4] 沈一丁. 造纸化学品的制备和作用机理. 北京：中国轻工业出版社，2002.

[5] Johan Gullichsen, Hannu Paulapuro. Pigment Coating, Surface Sizing of Paper, PAPERMAKING SCIENCE AND TECHNOLOGY. book 11. the Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI, 2003.

[6] 姚献平. 对我国造纸化学品"十一五"发展的思考和建议. 造纸化学品，2006，16(5)：3.

[7] 刘萍. 我国造纸助剂的开发与发展. 黑龙江造纸，2008(2)：43.

[8] 陈子成. ASA 中性施胶剂的应用及发展趋势. 湖南造纸，2008(1)：26.

[9] 詹新岭，朱勇强，严丽君等. 合成聚合物表面施胶剂的最新研究进展. 上海造纸，37(5)：42.

[10] 王少强，邱化玉. 有机硅造纸化学品的应用现状及研究进展. 造纸化学品，2007，26(1)：41.

[11] 王克全，李国秀，王春东等. 表面施胶剂在造纸工业的应用进展. 湖南造纸，2008(2)：19.

[12] 李建文，詹怀宇，刘伟华. 表面施胶剂在造纸工业中的应用进展. 2007，26(2)：59.

[13] 吕国樞编译. 中性 ASA 施胶剂的施胶机理及其应用技术. 2006，18(4)：60.

[14] 张秀青，邱化玉. 增强助剂超支化聚酯在木浆抄纸中的应用[J]. 2009，28(1)：35.

[15] 吕建平. 板纸用新型聚丙烯酰胺的开发与应用. 造纸化学品. 2007，19(5)：25.

[16] 宋宝祥，王妍. 造纸非金属矿粉体材料消费现状与发展趋势. 中国造纸，2007，26(9)：58.

亚太浆纸论坛www.nbxyear.com

[17] 轻质碳酸钙市场前景广阔. 中国粉体工业. 2006(2):39.

[18] 朱勇强. 造纸填料的类型及其特性. 上海造纸,2005,36(2):36.

[19] 刘显勇,何慧,贾德民. 聚合物/高岭土纳米复合材料的研究进展. 高分子材料科学与工程,2007,23(3):25.

[20] V. M. Gun'ko, V. I. Zarko, V. V. Turov, R. Leboda, etc. Characterization of Fumed Alumina/Silica/Titania in the Gas Phase and in Aqueous Suspension. Journal of Colloid and Interface Science, 220, 1999:302 - 323.

[21] Debasis Majumdara, Thomas N. Blantona, Dwight W. Schwark. Clay-polymer nanocomposite coatings for imaging application. Applied Clay Science 23,2003:265 - 273.

[22] 曾光远,韩建龙,蒋颉. 纳米胶体硅简介及应用. 2004,132(110):56.

[23] 曹淑超,伍林,易德莲等. 纳米二氧化硅的制备工艺及其进展. 化学与生物工程,2005(9):1.

[24] 颜进华,Margarat Joyce. 胶体二氧化硅在高光泽彩喷纸上的应用. 中国造纸,2006,25(8):14.

[25] 梁云,颜进华,陈克复. 涂布加工中合成胶乳选用的探讨. 上海造纸,2000,31(3):32.

[26] 颜进华. 运用胶体特性探讨纸用涂料胶粘剂迁移. 上海造纸,2009,40(1):36.

[27] 陆树春. 废纸脱墨浆化学品的应用及其原理. 中国造纸,2004,23(1):27.

[28] 陈嘉翔. 表面活性剂分子结构和性能对混合办公废纸脱墨效率的影响. 国际造纸,2005,24(5):24.

[29] 朱勇强. 纸页增强的机理与增强剂(上). 上海造纸,2004,35(5):34.

[30] 朱勇强. 纸页增强的机理与增强剂(下). 上海造纸,2005,36(1):35.

[31] 秦丽娟,陈夫山,王高升. 废纸胶粘物控制新技术. 西南造纸,2004,33(3):37.

[32] 卢云,乔成忠,等. 二氧化氯的制备方法及相关产品在我国的研究进展,化学研究与应用. 2008,20(4):367 - 373.

[33] Vicente M. Gomez-Lopez, Andreja Rajkovic. Chlorine dioxide for

亚太浆纸论坛 www.maxyeah.com

minimally processed produce preservation: A review, Trends in Food Science & Technology, 2008: 1－10.

[34] 林倩，罗新兵，杨文渊. 稳定性二氧化氯的性质与制备技术. 酿酒科技，2007(7)42－48.

[35] 罗巨生. 二氧化氯的制备方法及我国用于纸浆漂白的现状. 纸和造纸，2007，26(4)：48.

[36] 韩颖，翟华敏. 机械浆碱性过氧化氢漂白的研究进展. 中国造纸，2008，27(1)：50.

[37] 杨立霞，张文丽. 低分子量聚丙烯酸钠的制备及应用进展. 化学工程师，2005(3)：35.

[38] 张爱萍编译. 淀粉在造纸中的运用知多少. 造纸化学品，2007，19(1)：68.

[39] Ashok Kumar Mishra. What you need to know about starch in papermaking, Tappi Solutions, 2005：40.

[40] 宋虎堂，精细化工工艺实训技术. 天津：天津大学出版社，2008.

亚太浆纸论坛www.maxyeah.com

造纸化学品技术

ZAOZHI HUAXUEPIN JISHU

策划编辑：乔　莉
责任编辑：兰新文
封面设计：吴俊卿

ISBN 978-7-5623-3210-7
9 787562 332107 >

定价：25.00元

亚太浆纸论坛 www.paper.com